Azacyclopentadienyl-Kationen, Azacyclopentadienone und umgepolte Fulvene

Martina Junius

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546820_0026

Azacyclopentadienyl-Kationen, Azacyclopentadienone und umgepolte Fulvene

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Martina Junius
aus Hagen/Westf.

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 9.1o.1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1977 bis Februar 1981 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge, die Förderung dieser Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und für viele anregende Diskussionen danke ich meinen Kollegen. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. H.-U. Wagner für zahlreiche HMO-Berechnungen.

Herrn Professor Dr. H. Nöth und Herrn Dr. R. Staudigl danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Clemens Schlierf danke ich für die eifrige, geschickte und erfreuliche Mitarbeit.

Ferner möchte ich Herrn W. Täubert, Herrn N. Leberle, Herrn K. Buchner und Herrn H. Glöckner für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums danken.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren.

Frau Christa Korb danke ich für die maschinenschriftliche Abfassung des Skriptums, Fräulein Hella Ruck und Herrn Henry Müller für die Anfertigung der Formelbilder, Herrn Dipl.-Chem. E.Kujath und Herrn Dipl.-Chem. J.Schelble für sorgfältiges Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A)	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B)	Allgemeiner Teil	7
1.	Versuche zur Synthese von (Di)Azacyclopentadienylium-Salzen	7
1.1.	Literaturübersicht	7
1.2.	Synthese der Azacyclopentadienylium-Salze .	10
1.2.1.	Umsetzung des Pentachlor-2H-pyrrols mit einem Überschuß an Trimethylsilyldialkylamin	10
1.2.1.1.	Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren von 39a	12
1.2.2.	Versuche zur Synthese von 41	15
1.2.3.	Umsetzung von 26 mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyldimethylamin	16
1.3.	Synthese des Indenyliumsalzes 45	19
1.4.	Versuche zur Synthese von stabilen Cyclopentadienyl-Kationen	21
2.	Reaktionen des 3-Chlor-2.4.5-tris-dimethylamino-azacyclopentadienylium-chlorids (39a) mit Nucleophilen	22
2.1.	Umsetzungen von 39a mit primären Aminen	22
2.1.1.	Reaktionen mit 2-Aminobenzthiazolen	22
2.1.2.	Alkylierung von 51 zum Cyaninsalz 57	25
2.1.3.	Hydrolyse von 51	29
2.1.4.	Reaktion von 39a mit 7-Amino-benzoisothiazol	32
2.1.5.	Umsetzungen von 39a mit Anilinen	33
2.2.	Hydrolyse des Azacyclopentadienylium-chlorids 39a	35
2.3.	Alkylierung des Azacyclopentadienons 73 ...	38
2.4.	Umsetzung von 39a mit Natriumsulfid	40
2.5.	Reaktion des Azacyclopentadienthions 82 mit Azodicarbonester	42
2.6.	Synthese des O.N-Acetals 97	49
3.	Synthese von Azafulvenen	52
3.1.	Allgemeines	52

Seite

3.2.	Umsetzungen von 39a mit CH-aciden Verbindungen	55
3.3.	Hydrolyse des Fulvens 105	60
4.	Umsetzungen mit 2.4.5-Tris-diethylamino-1.3-diazacyclopentadienylium-chlorids (11) bzw. mit dem davon abgeleiteten O.N-Acetal 93	65
4.1.	Hydrolyse des Diazacyclopentadienylium-chlorids 11	66
4.2.	Umsetzung von 11 mit Natriumsulfid	68
4.3.	Behandlung des Diazacyclopentadienons 121 mit Perchlorsäure	72
4.4.	Röntgenstrukturuntersuchungen von 126 und 129	74
4.5.	Reaktionen von 93 mit bifunktionellen Nucleophilen	80
4.5.1.	Umsetzung von 93 mit o-Aminophenol	81
4.5.2.	Umsetzung von 93 mit Thioharnstoff	83
5.	Synthese von 4H-Imidazolen	85
5.1.	Reduktion von 11 mit Natriumborhydrid	85
5.2.	Synthese des S.N-Acetals 145	89
5.3.	Reaktion von 93 mit Phenylmagnesiumbromid	90
5.4.	Versuche zur Synthese neuer Diazacyclopentadienylium-Salze	92
5.4.1.	Herstellung der 4H-Imidazole 35b und 35c	92
5.4.2.	Umsetzungen von 35 mit Säurechloriden	94
6.	Herstellung von Diazafulvenen	95
6.1.	Literaturübersicht	95
6.2.	Umsetzung von 11 mit 2.6-Di-tert-butylphenol	96
6.3.	Herstellung von Fulvalenen	99
6.3.1.	Bekannte Heterofulvalene	99
6.3.2.	Reaktion von 11 mit Tetrachlorcyclopentadien	101
6.3.3.	Weitere Versuche zur Synthese von Diazafulvalenen	104

Seite

6.4. Reaktionen von 93 mit Aralkyl-Grignard-Verbindungen 105

7. Akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze ... 110

7.1. Versuche zur Synthese neuer 1-akzeptorsubstituierter Vinamidiniumsalze 110

7.2. Synthese von 2-Azavinamidiniumsalzen 119

7.3. Umsetzung eines 1-Azavinamidiniumsalzes mit 1.1-Bis-dimethylaminoethylen und mit Natriumsalzen von akzeptorsubstituierten Propenen 124

8. Versuche zur Synthese von 1.2-Diazacyclopentadienyliumsalzen 129

C) Experimenteller Teil 134

D) Zusammenfassung 165

E) Literaturverzeichnis 169

A) Einleitung und Aufgabenstellung

Aromaten sind nach der Hückel-Theorie[1] planare, monocyclische konjugierte Systeme mit (4n+2) π-Elektronen; sie sind im Vergleich zu entsprechenden offenkettigen Verbindungen mit der gleichen Zentren- und π-Elektronen-Zahl stabilisiert. Für cyclische π-Systeme mit (4n) π-Elektronen prägte Breslow den Begriff "Antiaromaten"[2]; verglichen mit ihren offenkettigen Analoga weisen sie eine Destabilisierung auf. Zu den Antiaromaten mit 4 π-Elektronen zählen das Cyclopropenyl-Anion 1, das Cyclobutadien 2 und das Cyclopentadienyl-Kation 3.

1

2

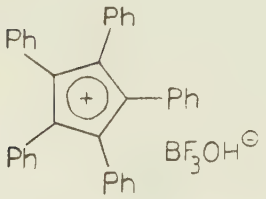
3

Salze, die das Cyclopropenyl-Anion 1 enthalten, sind noch nicht bekannt; es konnte lediglich bei akzeptorsubstituierten Cyclopropenen ein H/D-Austausch durchgeführt werden[3-7]. Es gibt jedoch einige Cyclopropenyl-Eisenkomplexe, die als maskierte Cyclopropenyl-Anionen betrachtet werden können[8]. Cyclobutadien (2) wurde durch Abfangversuche[9] und später auch direkt in einer Matrix nachgewiesen[10-13].

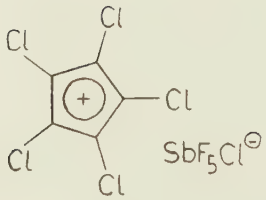
Die ersten Versuche zur Synthese eines Cyclopentadienylium-Salzes gehen auf Ziegler und Schnell (1925)[14] zurück. Erst 1973 konnte das nicht isolierbare Salz von 3, das aus Bromcyclopentadien mit Antimonpentafluorid entsteht, spektroskopisch bei 78 K nachgewiesen werden[15].

Derivate von 3 sind dagegen schon länger bekannt, nämlich das Pentaphenylcyclopentadienylium-Salz 4[16] und das Pentachlorcyclopentadienylium-Salz 5[17]; die Salze sind nicht isolierbar, aber spektroskopisch eindeutig nachgewiesen. 4 liegt im Grundzustand als Singulett vor, der Triplettzustand liegt jedoch nur um 0.48 kcal/mol höher[18]. 5 dagegen hat einen Triplett-Grundzustand.

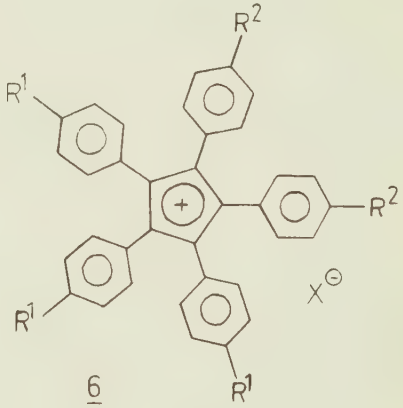
Die Salze 6 wurden von Kurreck und Broser[19-22] aus Pentaarylcyclopentadienolen oder den entsprechenden Bromiden hergestellt. Sie sind in Chloroformlösung noch bei -30°C längere Zeit stabil; 6b sogar bei Raumtemperatur. Wie 4 liegt auch 6 im Singulett-Grundzustand vor.



4



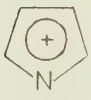
5



6

a: R^1 = H, R^2 = NMe_2
b: R^1 = R^2 = OMe

Ebenso wie sich Pyridin, Pyrimidin und andere Azine von Benzol ableiten, leiten sich die Kationen 7 - 9 von 3 ab.



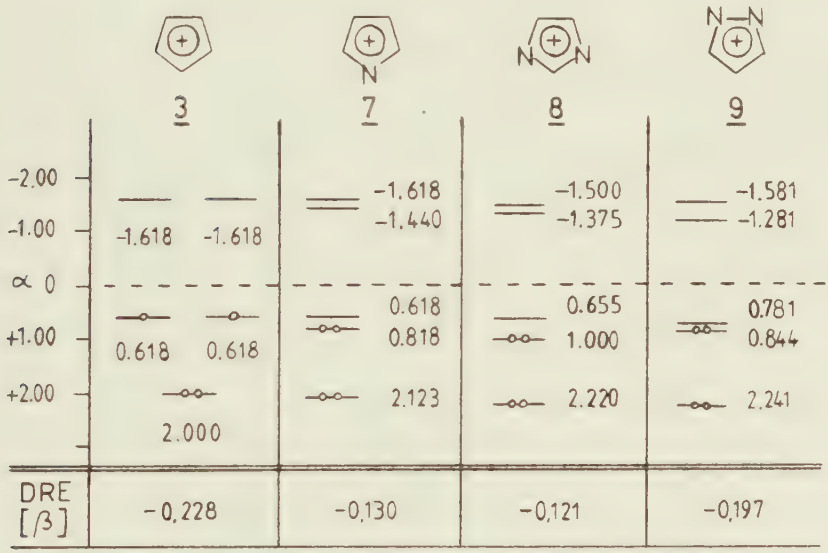
7

8

9

Die Stabilisierung des Cyclobutadiens durch Donor-Akzeptorreste beruht im wesentlichen auf der Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale von 2[23,24]. Analog sollte man bei 7 - 9 eine Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale von 3 durch die N-Atome erwarten. Daraus sollte eine Stabilisierung resultieren (HMO-Diagramme* s. Schema 1).

Schema 1: HMO-Diagramme von 5-Ring-Kationen und "Dewar'sche Resonanzenergien" (DRE, vgl. Text)

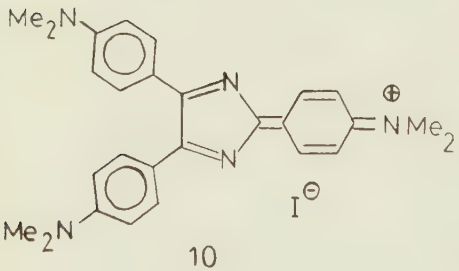


In Schema 1 sind auch die Differenzen DRE (Dewar'sche Resonanzenergien) zwischen den π-Gesamtenergien der cyclischen Kationen und denen der entsprechenden offenkettigen Systeme aufgeführt. (Sind mehrere offenkettige Systeme möglich, so wurde jeweils das stabilste zum Vergleich herangezogen.) Negative Werte von DRE bedeuten eine Destabilisierung des

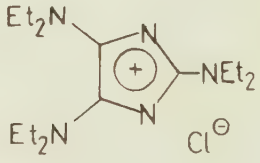
---

* Herrn Dr. H.-U. Wagner danke ich herzlich für die Ausführung der HMO-Rechnungen.

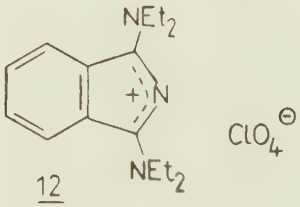
cyclischen im Vergleich zum offenkettigen System. Deshalb sollte der antiaromatische Charakter in der Reihe 8 < 7 < 9 < 3 stärker werden und die Reaktivität entsprechend zunehmen. Verglichen mit 3 sind 7 und 8 stabiler. Natürlich ist es fraglich, ob die relative Stabilisierung von 7 oder 8 so groß ist, daß die Verbindungen bei Raumtemperatur gehandhabt werden können. Eine zusätzliche Stabilisierung sollten Donorreste, z.B. Dialkylaminogruppen bewirken[24]. Auf dieser Basis ist zu verstehen, daß die Verbindungen 10[26], 11 und 12[27] bei Raumtemperatur und darüber beständig sind.



10



11



12

Vom Cyclopentadienyl-Kation 3 leitet sich formal durch Ringöffnung das isoelektronische Pentamethinsystem 13 ab (der Energieunterschied ΔE_π zwischen 3 und 13 bedingt nach Dewar[28] den antiaromatischen Charakter von 3). 13 kann im Hinblick auf die Anwendung des Allopolarisierungsprinzips[29] auch als Vinyl-trimethinkation 14 aufgefaßt werden (beim Allopolarisierungsprinzip wird immer auf 3-Zentren-Systeme

Bezug genommen). Im Falle des Azacyclopentadienyl-Kations 7 sind 15 - 20 mögliche offenkettige Azacyaninsysteme.

3

13

14

15

16

7

17

18

19

20

Die Stickstoffatome in 7, 15 - 20 wirken als Akzeptorreste[30] (Pyridin entspricht bekanntlich in seinem chemischen Verhalten dem Nitrobenzol). Folglich kann man 15, 17 und 19 zum Typ der akzeptorsubstituierten Pentamethinkationen und 16, 18 und 20 zum Typ der akzeptorsubstituierten Allylkationen zählen. Über 1- und 2-akzeptorsubstituierte Allylkationen des Typs 21 - 24 liegen eine ganze Reihe von Untersuchungen vor[31-38]. Es handelt sich hier um ambifunktionelle Verbindungen, bei deren Reaktionen mit Nucleophilen die

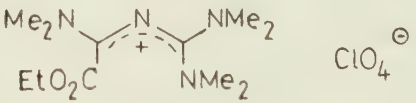
21

22 A = Akzeptorrest

23

24

Selektivität durch die Ladungsverteilung bestimmt wird: 23 und 25 reagieren bevorzugt am C-3. 1-Akzeptorsubstituierte 2-Azavinamidiniumsalze sind bisher kaum untersucht worden; 25 ist bekannt und wird von Nucleophilen erwartungsgemäß am C-3 angegriffen[31].



25

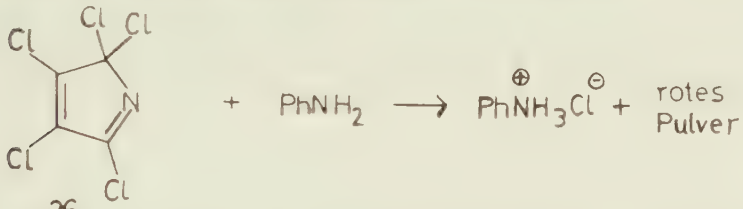
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es,
stabile Azacyclopentadienylium-Salze zu synthetisieren, ihr Verhalten gegenüber Nucleophilen zu untersuchen und zu prüfen, ob weitere akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze und Azavinamidiniumsalze hergestellt werden können.

B) Allgemeiner Teil

1. Versuche zur Synthese von (Di)Azacyclopentadienylium-Salzen

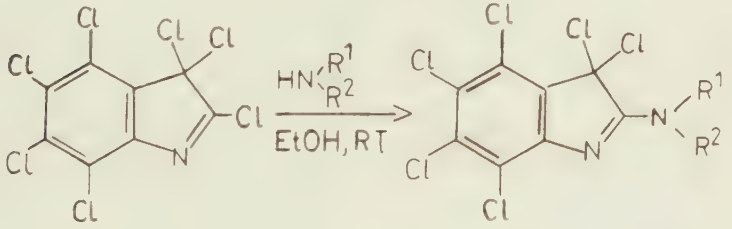
1.1. Literaturübersicht

Bereits 1893 untersuchte Anschütz[39] das Verhalten von Perchlor-pyrrol 26[40] gegenüber einigen Nucleophilen. Nach Behandeln von 26 mit Anilin konnte er neben Anilinhydrochlorid ein rotes Pulver isolieren, zu dessen Eigenschaften und Struktur er jedoch keine näheren Angaben machte.



26

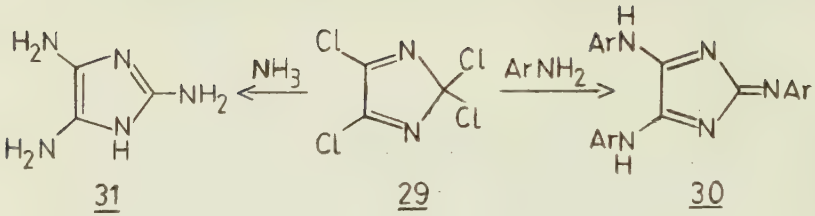
Auch Perchlorindol 27[41] ist schon mit Aminen[42] umgesetzt worden. Es wurden stets monosubstituierte Verbindungen isoliert, von denen die Autoren annahmen, daß sie die Struktur 28 besitzen.



27 28

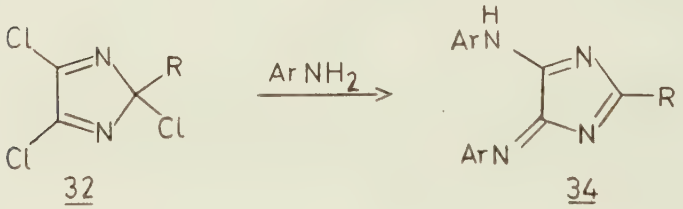
R^1 = H, R^2 = Me
R^1 = R^2 = Me

Tetrachlorimidazol 29[43] ließ sich mit einigen aromatischen Aminen zu den 4.5-Bis-arylamino-2H-imidazolaryliminen 30 und mit Ammoniak zu 31 umsetzen, das als Monohydrat isoliert wurde[43].

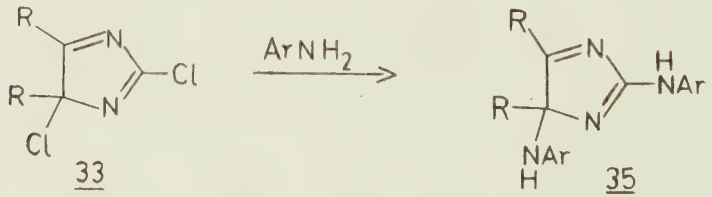


31 29 30

Nach Büchel und Erdmann[44] reagieren Perchlor-2H-imidazole 32 und Dichlorimidazole 33 ebenfalls mit primären aromatischen Aminen. Anders als bei 29 entstanden nicht die 2H-Imidazole 30, sondern die 4H-Imidazole 34 und 35.



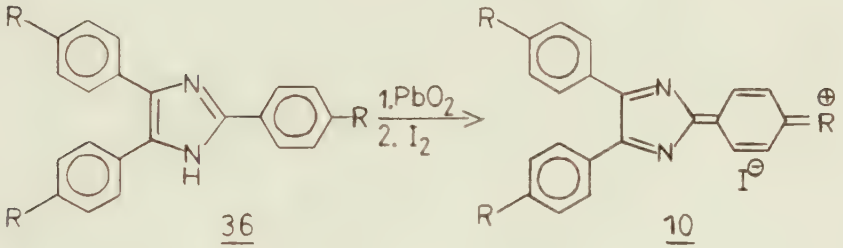
32 34



33 35

Baumgärtel und Zimmermann[26] beobachteten bei der Oxidation von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-imidazol (36) die Bildung eines roten Farbstoffs. Die Darstellung der reinen Ver-

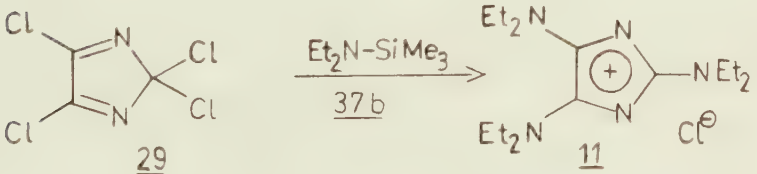
bindung 10 gelang ihnen durch Behandlung von 36 zuerst mit Bleidioxid und dann mit Iod.



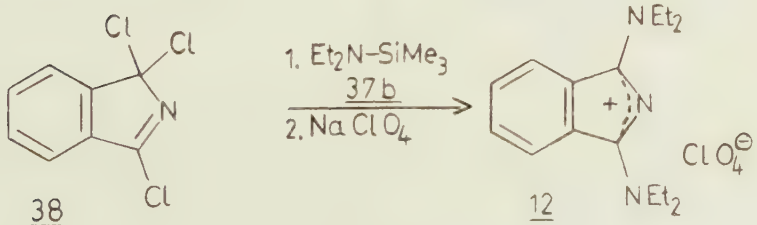
36 10

R=NMe2

Bei Versetzen von Tetrachlorimidazol 29 mit der dreifachen Menge von Trimethylsilyldiethylamin (37b) erhielt K.Bichlmayer das gelbe Salz 11[27]. Nach derselben Methode konnte er aus dem Trichlorisoindol 38[45] auch das Salz 12 gewinnen.



29 11

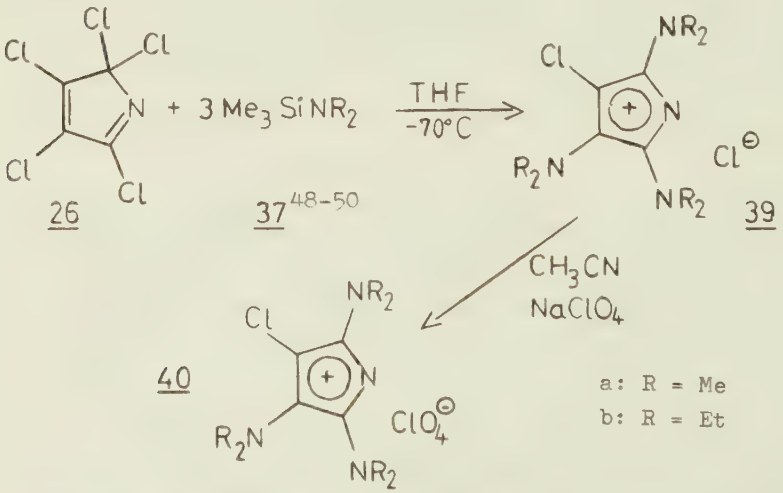


38 12

1.2. Synthese der Azacyclopentadienylium-Salze

1.2.1. Umsetzung des Pentachlor-2H-pyrrols mit einem Überschuß an Trimethylsilyldialkylamin

Nach Anschütz[39] reagiert Pentachlor-2H-pyrrol 26[40] sehr leicht mit Nucleophilen, zum Beispiel mit Wasser zu Dichlormaleinimid; mit Anilin wie im vorausgegangenen Kapitel bereits beschrieben, zu einem roten Pulver. Man konnte deshalb erwarten, daß 26 auch mit primären und sekundären Aminen reagieren würde. Bei Verwendung sekundärer Amine sollten letztlich Dehydropyrroliumsalze entstehen. Es war aber zu befürchten, daß bei dieser Umsetzung die Trennung der Azacyclopentadienylium-Salze von den Dialkylammonium-Salzen Schwierigkeiten bereiten würde. Als Ausweg bot sich die Verwendung silylierter Amine an. Diese Methode hatte sich bereits bei Tetrachlorcyclopropen[46,47] und Tetrachlor-2H-imidazol[27] bewährt.



26 37[48-50] 39 40

a: R = Me
b: R = Et

Versetzt man Pentachlor-2H-pyrrol 26 in Tetrahydrofuran bei -70°C tropfenweise mit einem Überschuß der Trimethylsilyldialkylamine 37[48-50], so können nach Erwärmen auf Raumtemperatur stark hygroskopische rote Pulver abgetrennt werden. Aus den spektroskopischen Daten (s. Tabelle 1) ist ersicht-

lich, daß es sich hierbei um die 3-Chlor-2.4.5-tris-(dialkylamino)-azacyclopentadienylium-chloride 39 handelt.

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Salze 39a und 40b

	IR ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR δ[ppm]	δ[ppm]
39a	1593 (CH_2Cl_2)	477 (3.07) 350 (4.10) 307 (3.88,S) ($CHCl_3$)	3.20 (s;6H, 4-NCH_3) 3.63 (s;6H, 2-NCH_3 u. 5-NCH_3) 3.80 (s;6H, 2-NCH_3 u. 5-NCH_3) ($CDCl_3$)	3.19 (s;6H, 4-NCH_3) 3.50 (s;3H, 2-NCH_3) 3.58 (s;3H, 5-NCH_3) 3.67 (s;3H, 2-NCH_3) 3.86 (s;3H, 5-NCH_3) (C_6D_5-NO_2)
40b	1575 1095 (KBr)	483 (3.13) 365 (4.16) 309 (4.13) (CH_2Cl_2)	1.33 (m;18H, N-CH_2-CH_3) 3.36 (q,J=7Hz;4H, N-CH_2-CH_3) 3.96 (m;8H, N-CH_2-CH_3) ($CDCl_3$)	
	^{13}C-NMR-Daten δ [ppm]			
39a	168.01 (s;C-5,C-2), 153.81 (s;C-4), 108.92 (s;C-3), 43.43, 43.13, 41.07 (s;N-CH_3) ($CDCl_3$)			
39a	167.74 (s;C-5,C-2), 153.81 (s;C-4), 108.01 (s;C-3), 43.50, 42.89, 40.95 (s;N-CH_3) (C_6D_5-NO_2)			
40b	167.80 (s;C-5), 166.59 (s;C-2), 152.60 (s;C-4), 117.37 (s;C-3), 48.80, 47.40, 46.52, 45.56, 44.13 (s;N-CH_2-), 14.78, 13.96, 13.27, 11.36 (s;CH_2-CH_3) ($CDCl_3$)			

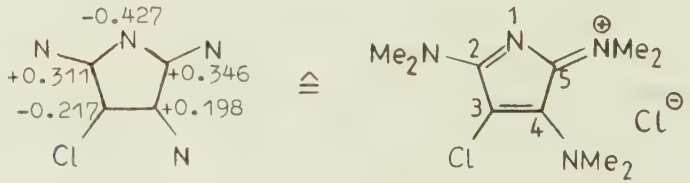
Das stark hygroskopische Salz 39a, das, wie das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, mit ca. 10% Dimethylammoniumchlorid verunreinigt ist, läßt sich nicht umkristallisieren und nach Anionenaustauschversuchen mit Natriumperchlorat und Natriumtetrafluoroborat resultieren stets ölige Produkte. 3-Chlor-2.4.5-tris-(diethylamino)-azacyclopentadienyliumperchlorat 40b dagegen, dessen spektroskopische Daten ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt sind, ist ohne weiteres analysenrein zu gewinnen.

In den ^{13}C-NMR-Spektren von 39a sowohl in Deuterochloroform als auch in Deuteronitrobenzol fallen die Signale von C-2 und C-5 zusammen (s. Tabelle 1). Die Verbindung 40b dagegen zeigt im ^{13}C-NMR-Spektrum je ein Signal für C-2 und C-5 und damit auch deutlich den unsymmetrischen Charakter des Moleküls.

1.2.1.1. Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren von 39a

Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale des Salzes 39a stützt sich auf HMO-Berechnungen[51], die die Verteilung der Ladungsdichte auf die Ringatome zeigen (s. Abbildung 1*). Die Protonensignale der CH_3-Gruppen einer Dimethylaminogruppe sollten bei umso tieferem Feld zu finden sein, je größer die positive Ladungsdichte am entsprechenden Ring-C-Atom ist. Außerdem

Abbildung 1: HMO-π-Ladungsverteilung von 39a

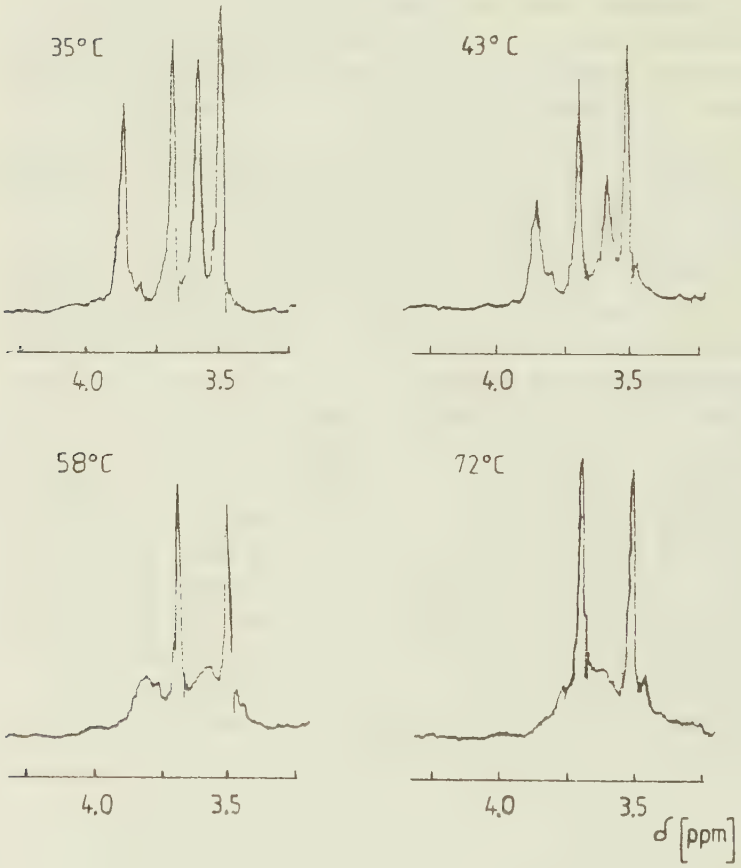


39a

*HMO-Berechnungen haben sich zur Abschätzung von Ladungsverteilungen bisher bestens bewährt[29].

sollte, wegen der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am N-Atom mit der positiven Partialladung, die Rotation einer Dimethylaminogruppe um die C_{Ring}-N-Bindung umso stärker behindert sein, je größer die positive Partialladung ist. Auf Grund dieser Argumente und unter Berücksichtigung der in Abbildung 1 gezeigten Ladungsverteilung muß man schließen, daß das Singulett bei δ = 3.20 in Chloroform (bzw. 3.19 in Nitrobenzol) den Methylprotonen der Dimethylaminogruppe am C-4 zuzuordnen ist. Diese beteiligt sich offensichtlich nur wenig an der Delokalisierung der positiven Ladung und rotiert schon bei Raumtemperatur um die C^4-N-Bindung. Die Signale zwischen 3.50 und 3.86 ppm sind dann den an C-2 und C-5 gebundenen Dimethylaminogruppen zuzuordnen. Diese Aminogruppen sind erfahrungsgemäß (s. Salz 12) rotationsgehindert und man sollte deshalb wegen der Unsymmetrie des Moleküls insgesamt vier CH_3-Signale finden. In Deuterochloroform fallen die Signale der beiden Dimethylaminogruppen jedoch zufällig zusammen. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum von 39a in Deuteronitrobenzol zeigt dagegen die erwarteten vier CH_3-Singuletts. Entsprechend der berechneten Ladungsdichten (s. Abbildung 1) sollten die CH_3-Protonen der C^5-Dimethylaminogruppe bei etwas tieferem Feld zu finden sein als die der C^2-Dimethylaminogruppe. Aus den berechneten Daten folgert man auch, daß die Rotation der C^5-Dimethylaminogruppe um die C_{Ring}-N-Bindung stärker behindert sein sollte als die der C^2-Dimethylaminogruppe. Die in Abbildung 2 gezeigten Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektren in Deuteronitrobenzol geben jedoch ein anderes Bild.

Abbildung 2: Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektren von 39a (in Deuteronitrobenzol)



Die zwei Signale bei δ = 3.58 und 3.86 verbreitern sich mit steigender Temperatur, während die bei δ = 3.50 und 3.67 zunächst unverändert bleiben. Bei 72°C ist die Koaleszenstemperatur der zwei erstgenannten Signale erreicht. Aus der tiefen Lage der beiden Singuletts bei 3.58 und 3.86 ppm folgt, daß die Dimethylaminogruppe,

die an dem C-Atom mit der größten positiven Ladungsdichte gebunden ist, zuerst anfängt, sich um die C-NMe_2-Bindung zu drehen.

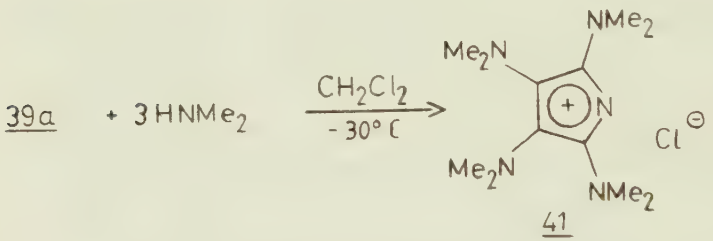
Das unerwartete Meßergebnis könnte man erklären, wenn man von den zwei Dimethylaminogruppen am C-4 und C-5 annimmt, daß sie sich gegenseitig sterisch beeinflussen. Am Beispiel des 3.4-Di-isopropyl-thiazolinthions[52] und des Hexaisopropylbenzols[53] wurde gezeigt, daß sich orthoständige Isopropylgruppen (die Raumbeanspruchung einer Isopropylgruppe ist vergleichbar mit der einer Dimethylaminogruppe) sterisch hindern. Es gibt auch einige Untersuchungen über gekoppelte Rotationen benachbarter Isopropylgruppen[54,55]. Da auf Grund der Berechnungen die positive Ladungsdichte am C-4-Atom von 39a am geringsten ist (s. Abbildung 1), sollte die C^4-Dimethylaminogruppe als erste in der Lage sein, sich um die C_{Ring}-N-Bindung zu drehen. Man könnte sich nun vorstellen, daß bei Temperaturerhöhung die C^5-Dimethylaminogruppe durch die Rotation der benachbarten C^4-Dimethylaminogruppe in ihrer planaren Einstellung gestört wird und ebenfalls zu rotieren beginnt.

Da sich 39a in Deuteronitrobenzol ab 82°C zersetzt, konnte die Koaleszenstemperatur der beiden Signale bei 3.50 und 3.67 ppm, die den C^2-NCH_3-Protonen zuzuordnen sind, nicht bestimmt werden.

1.2.2. Versuche zur Synthese von 41

Es ist bisher nicht gelungen, mit einem großen Überschuß an Trimethylsilyldimethylamin bei erhöhter Temperatur oder ohne Lösungsmittel das 2.3.4.5-Tetrakis-dialkylamino-azacyclopentadienylium-Salz 41 zu synthetisieren. Nur einmal konnte bei der Umsetzung von 39a mit drei Äquivalenten Dimethylamin in Methylenchlorid ein rotes Öl erhalten werden, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$: δ = 2.92 (s;12H), 3.54

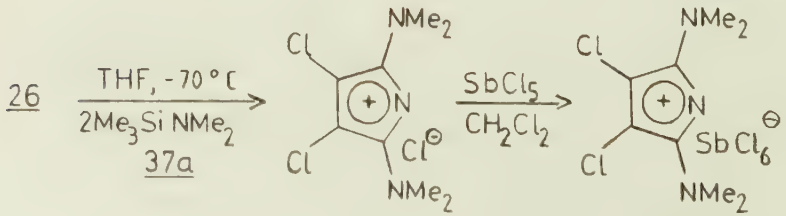
(s;6H), 3.70 (s;6H)) mit 41 vereinbar war. Diese Reaktion konnte jedoch noch nicht reproduziert werden.



41

1.2.3. Umsetzung von 26 mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyldimethylamin

Läßt man Pentachlor-2H-pyrrol (26) in Tetrahydrofuran bei -70°C mit nur zwei Äquivalenten Trimethylsilyldimethylamin (37a) reagieren, so erhält man 3.4-Dichlor-2.5-bis-(dimethylamino)-azacyclopentadienyliumchlorid (42a) als hygroskopisches gelbes Pulver im Gemisch mit 10-15% Dimethylammoniumchlorid (nach Aussage des ^{1}H-NMR-Spektrums). 42a läßt sich nicht durch Umkristallisieren reinigen. Mit Antimonpentachlorid kann es jedoch in das luftstabile gelbe Hexachlorantimonat 42b übergeführt werden (spektroskopische Daten s. Tabelle 2).



42a 42b

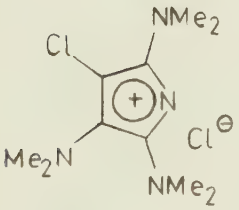
Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 42a und 42b

	IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max}[nm](lgε)	^{1}H-NMR δ[ppm]
42a	1613	408 (3.35)	3.77 (s;6H, 2-NCH_3 u. 5-NCH_3)
		306 (3.98)	4.00 (s;6H, 2-NCH_3 u. 5-NCH_3)
	(CH_2Cl_2)	($CHCl_3$)	($CDCl_3$)
42b	1612	404 (3.58)	3.50 (s;6H, 2-NCH_3 u. 5-NCH_3)
		299 (4.35)	3.70 (s;6H, 2-NCH_3 u. 5-NCH_3)
	(KBr)	(CH_3CN)	(CD_3CN)
42a	^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ[ppm] 164.77 (s;C-2,C-5), 135.33 (s;C-3,C-4), 44.22 (s; N-CH_3), 41.68 (s; N-CH_3)		

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 42a sieht man zwei Signale bei δ = 135.33 und 164.77, die den C_{Ring}-Atomen zuzuordnen sind. Wegen der Symmetrie des Moleküls fallen die Signale des C-2 und C-5-Atoms bzw. des C-3 und C-4-Atoms zusammen.

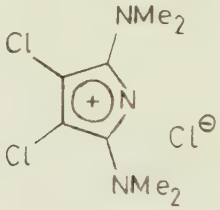
Beim Vergleich der UV/VIS-Spektren von 42a und 39a mit denen der bereits bekannten 2-Azaindenylium-Salze 12[27] und 43 (s. Tabelle 3) fällt auf, daß die längstwelligen Absorptionsmaxima der Monocyclen gegenüber denen der benzoanellierten Verbindungen eine deutliche bathochrome Verschiebung zeigen, was auf die stärkere Delokalisierung der positiven Ladung in den Monocyclen schließen läßt.

Tabelle 3: UV/VIS-Daten einiger Azacyclopentadienylium-Salze und Azaindenylium-Salze[27,56]:



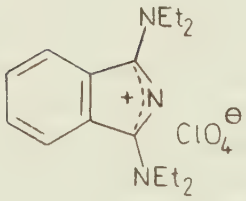
39a

λ_{max}[nm] (lg ε): 477 (3.07), 350 (4.10)



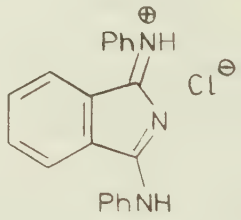
42a

λ_{max}[nm] (lg ε): 408 (3.35), 306 (3.98)



12

λ_{max}[nm] (lg ε): 375 (3.84)[27], 295 (4.20)



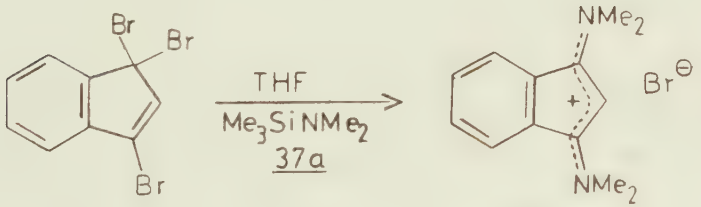
43

λ_{max}[nm] (lg ε): 398 (4.30)[56]

Bemerkenswert ist auch, daß das längstwellige Absorptionsmaximum von 39a gegenüber dem von 42a um ca. 70 nm bathochrom verschoben ist. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Verschiebung, wie sie bei der Verlängerung eines Cyaninsystems um eine Vinylgruppe erwartet wird (Regel von Kuhn)[57,58].

1.3. Synthese des Indenyliumsalzes 45

Nach den gelungenen Synthesen von 39 und 42 sowie von 12 und Tris-(diethylamino)-1.3-diazacyclopentadienylium-Salz (11) lag der Gedanke nahe, auch Hexachlor- bzw. Hexabromcyclopentadien[59] und 1.1.3-Trichlor- bzw. Tribrominden[59] mit Trimethylsilyldialkylaminen umzusetzen. Die mehrtägige Einwirkung von Trimethylsilyldimethylamin (37a) auf 1.1.3-Tribrominden (44) liefert tatsächlich das erwartete 1.3-Bis-(dimethylamino)-indenyliumbromid (45). Es erweist sich als vorteilhaft, die ausgefallenen Kristalle täglich abzusaugen und die Mutterlauge dann weiter stehenzulassen. Auf diese Weise kann die Ausbeute etwas erhöht werden, der Anteil an Dimethylammoniumbromid nimmt jedoch von Fraktion zu Fraktion zu. Nach Umkristallisieren aus Acetanhydrid erhält man das rote Salz 45 in ca. 10% Ausbeute analysenrein. In Tabelle 4 sind die spektroskopischen Daten aufgeführt.



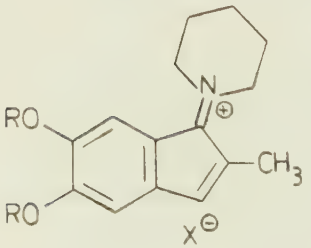
44 45

Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 45

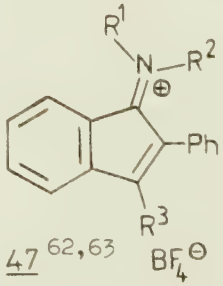
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR (D_2O) δ [ppm]
3090	541 (3.24,S)	3.33 (s;6H, 1-NCH_3 u. 3-NCH_3)
1598	501 (3.65,S)	3.52 (s;6H, 1-NCH_3 u. 3-NCH_3)
1575	470 (3.75)	4.97 (s;1H, 2-H)
	448 (3.69,S)	7.53 (s;4H, Ar-H)
	337 (3.50,S)	
	302 (4.13,S)	
	280 (4.26)	
	222 (4.52)	

Das längstwellige Absorptionsmaximum von 45 ist gegenüber dem von 12 um 95 nm bathochrom verschoben (s. Tabelle 3). Die Verschiebung zu größeren Wellenlängen bei Ersatz eines Stickstoffatoms durch eine Methingruppe in der Mitte eines Trimethincyanin-Systems ist schon seit langem bekannt[30,60] und theoretisch erklärt.

Einige Indenyliumsalze 46-49 sind bereits bekannt[61-65]. Die Tetrafluoroborate 47a liegen wie 45 als rote stabile Verbindungen vor. 46 und 48 wurden nur in Lösung erhalten.



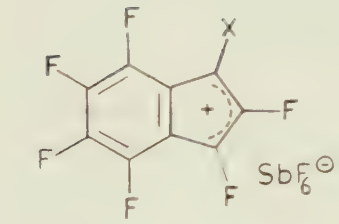
46[61]



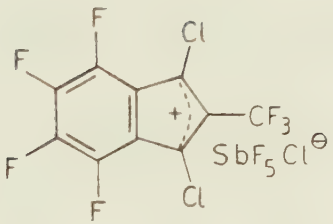
47[62,63]

a: R^1 = H[62]
R^2 = H, Me, Ph
R^3 = OEt

b: R^1 = Et[63]
R^2 = H, Ph
R^3 = NH_2, NHPh



48



49

1.4. Versuche zur Synthese von stabilen Cyclopentadienyl-Kationen

Nach diesen Ergebnissen müßte auch bei halogenierten Cyclopentadienen ein Halogen-Amin-Austausch möglich sein, wodurch man zu stabilen Cyclopentadienyliumsalzen gelangen würde. Versuche mit Hexachlor- oder Hexabromcyclopentadienen[59] und Trimethylsilyldialkylamin in Tetrahydrofuran verliefen jedoch ohne Erfolg. Diese Lösungen wurden in beiden Fällen nach einigen Stunden braun-schwarz und es ließen sich keine identifizierbaren Produkte daraus isolieren. Bei einem weiteren Versuch mit 2.3.4.5-Tetrachlor-1.1-dimethoxycyclopentadien und Trimethylsilyldimethylamin (37a) konnte überhaupt keine Reaktion festgestellt werden.

2. Reaktionen des 3-Chlor-2.4.5-tris-(dimethylamino)-azacyclopentadienylium-chlorids (39a) mit Nucleophilen

2.1. Umsetzungen von 39a mit primären Aminen

2.1.1. Reaktionen mit 2-Aminobenzthiazolen

Versetzt man das Salz 39a in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2-Aminobenzthiazol (50) und Triethylamin in Methylenchlorid, so gelangt man zu dem Imin 51, das sich in Form von roten Nadeln isolieren läßt (spektroskopische Daten s. Tabelle 5).

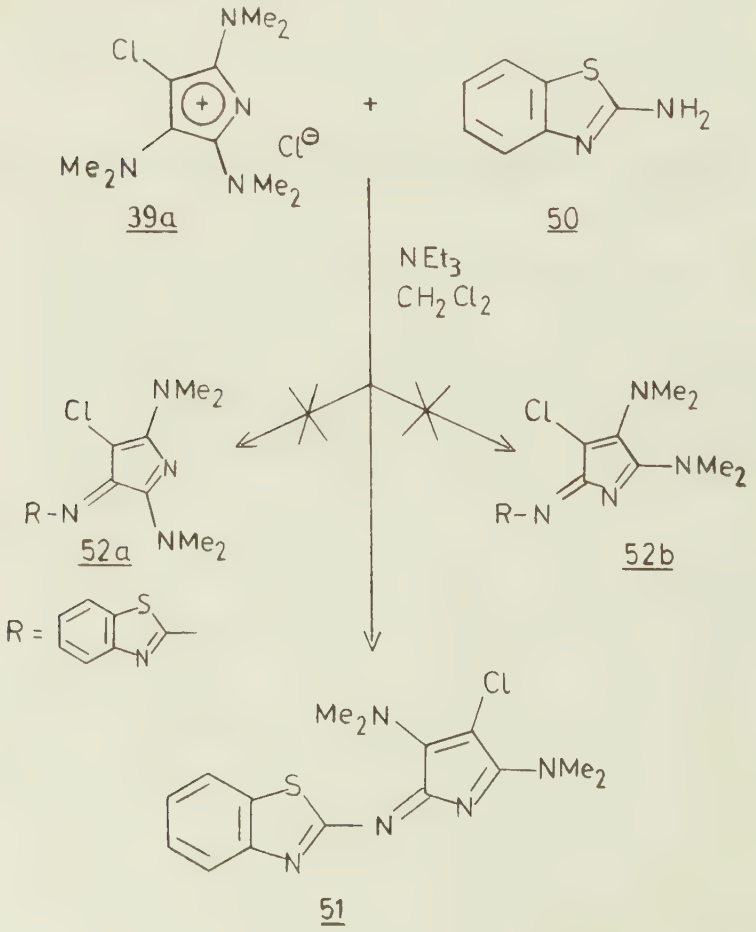


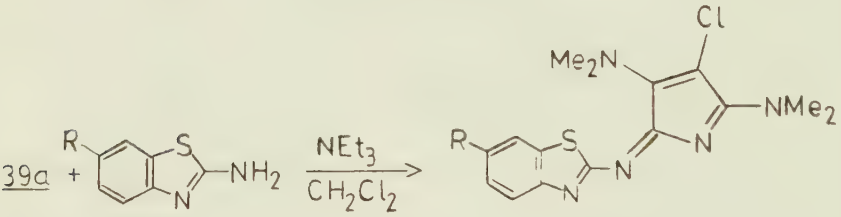
Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 51, 55 und 56

	IR (KBr) ν[cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ[ppm]
51	1614 1564	482 (3.88,S) 445 (4.25,S) 418 (4.33) 395 (4.26,S) 295 (3.86) 281 (3.85) 254 (3.95,S)	2.91 (s;6H, 3-NCH_3) 3.44 (s;6H, 5-NCH_3) 7.23-8.13 (m;4H, Ar-H)
55	1613 1561	492 (3.94,S) 453 (4.27,S) 425 (4.34) 401 (4.27,S) 300 (3.94,S) 286 (3.95) 256 (4.01,S)	2.47 (s;3H, Ar-CH_3) 2.90 (s;6H, 3-NCH_3) 3.46 (s;6H, 5-NCH_3) 7.20 (dd,J_1=8Hz,J_2=2Hz; 1H, Ar-H) 7.58 (d,J=2Hz;1H, Ar-H) 7.85 (d,J=8Hz;1H, Ar-H)
56	1603 1560	504 (4.01,S) 465 (4.26,S) 435 (4.32) 409 (4.24,S) 296 (4.01) 288 (3.99,S)	2.83 (s;6H, 3-NCH_3) 3.37 (s;6H, 5-NCH_3) 3.77 (s;3H, O-CH_3) 6.87 (dd,J_1=9Hz,J_2=3Hz; 1H, Ar-H) 7.13 (d,J=3Hz;1H, Ar-H) 7.73 (d,J=9Hz;1H, Ar-H)

Die spektroskopischen Daten erlauben keine Aussage darüber, welches der drei möglichen Isomeren - 51, 52a oder 52b - vorliegt. Die später zu besprechenden Umsetzungen (vgl. Kapitel 2.1.3.) beweisen aber, daß die Struktur 51 richtig ist.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 51 findet man zwei Singuletts bei δ = 2.91 und 3.44 die den Methylprotonen der beiden Dimethylaminogruppen zuzuordnen sind. Die Tatsache, daß das tieferliegende der beiden Signale deutlich verbreitert ist, läßt darauf schließen, daß eine der Dimethylaminogruppen gerade bei Raumtemperatur um die C-NMe_2-Bindung zu rotieren beginnt. Die andere ist bereits frei drehbar.

Ebenso wie 50 reagieren 2-Amino-6-methyl- (53) und 2-Amino-6-methoxybenzthiazol (54) mit 39a zu 55 und 56 (spektroskopische Daten s. Tabelle 5).



53 : R = Me
54 : R = OMe

55 : R = Me
56 : R = OMe

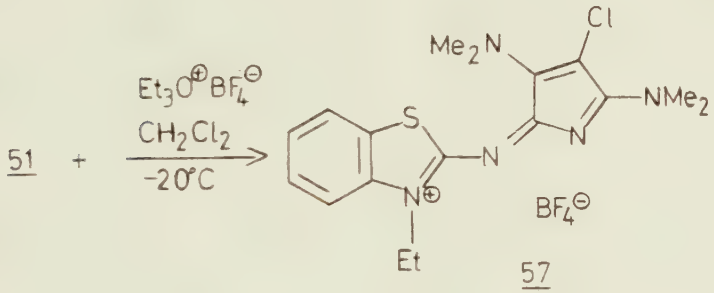
Es ist seit langem bekannt, daß Substituenten in 6-Stellung des Benzthiazolrings die längstwellige Absorptionsbande in UV/VIS-Spektren von Cyaninsystemen beeinflussen[66-68]. Je größer der Donoreffekt des Restes R ist, desto mehr wird die Absorptionsbande bathochrom verschoben. Dieser Effekt wird auch bei den Merocyaninen 51, 55 und 56 beobachtet: Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 6 die Absorptionsmaxima der drei Verbindungen nebeneinander gestellt.

Tabelle 6: Vergleich der Absorptionsbanden von 51, 55 und 56

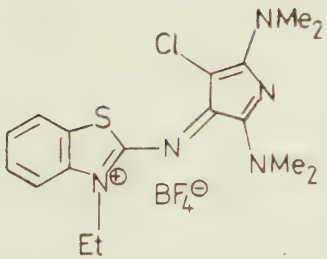
	51	55	56
λ_{max}[nm](lg ε) ($CHCl_3$)	418 (4.18)	425 (4.34)	435 (4.32)

2.1.2. Alkylierung von 51 zum Cyaninsalz 57

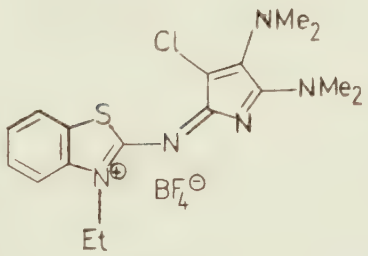
Die Alkylierung des Merocyanins 51 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat liefert das Cyaninsalz 57 (als schwarze Nadeln) in 77% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 7).



57



58a



58b

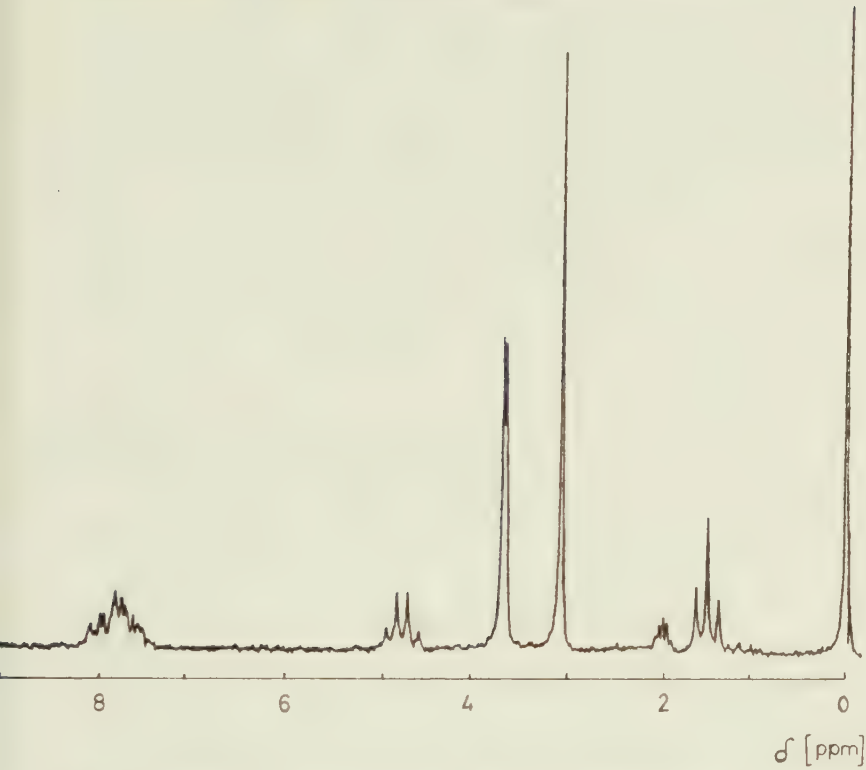
Merocyanine, die einen Benzthiazolrest enthalten, werden am Stickstoff des Benzthiazolrings alkyliert[27]. Dementsprechend wurde die Alkylierung von 51 zu 57 formuliert.

Tabelle 7: Spektroskopische Daten von 57

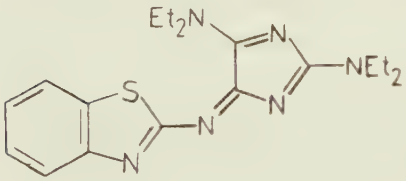
IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR (CD_3CN) δ [ppm]
1618	545 (3.35,S)	1.52 (t,J=7Hz;3H,N-CH_2-CH_3)
1528	429 (4.46)	3.09 (s;6H,3-NCH_3)
1050	282 (3.81)	3.69 (s;3H,5-NCH_3)
	246 (3.97,S)	3.73 (s;3H,5-NCH_3)
	216 (4.39)	4.78 (q,J=7Hz;2H,N-CH_2-CH_3)
		7.42-8.23 (m;4H,Ar-H)

Die Bildung von 57 kann zur weiteren Struktursicherung von 51 herangezogen werden.
Vergleicht man das ^{1}H-NMR-Spektrum von 57 mit dem vom Azacyclopentadienylium-Salz 39a (s. Tabelle 1 (D_5-Nitrobenzol)), so sieht man im Bereich zwischen 3.09 und 3.86 ppm im Spektrum von 57 drei NCH_3-Protonensignale im Integralverhältnis 2:1:1 (s. Abbildung 3) und im Spektrum von 39a fünf Signale im Integralverhältnis 2:1:1:1:1. Im Falle von 39a ist, wie bereits in Kapitel 1.2.1. erwähnt, das intensivste Singulett den CH_3-Protonen der C^4-Dimethylaminogruppe, die anderen vier Signale den CH_3-Protonen der zwei rotationsgehinderten Dimethylaminogruppen am C-2 und C-5 zuzuordnen. Das Spektrum von Salz 57 zeigt aber nur noch eine "rotationsgehinderte" Dimethylaminogruppe an (s. Abbilung 3), also müßte einer der beiden "starren" Aminoreste an C-2 oder C-5 von 39a durch 2-Aminobenzthiazol (50) ausgetauscht worden sein. Demnach kann Struktur 58a bzw. 52a nicht vorliegen.

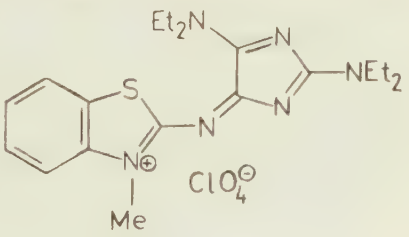
Abbildung 3: ^{1}H-NMR-Spektrum von 57 in CD_3CN



K.Bichlmayer[27] hat die mit 51 und 57 vergleichbaren Verbindungen 59 und 60 hergestellt. Er fand, daß sich erstaunlicherweise die Lage der langwelligsten Absorptionsbanden beim Übergang von 59 zum Salz 60 kaum ändert. Die entsprechenden Absorptionsbanden von 57 dagegen sind gegenüber



59



60

51 deutlich bathochrom verschoben. Zum Verständnis des unterschiedlichen Verhaltens von 51/57 und 59/60, und um Hinweise auf die Strukturen von 51 und 57 zu erhalten, wurden HMO-Rechnungen[51] durchgeführt. In Tabelle 8 sind die berechneten HOMO-LUMO-Energien von 59 und 60, sowie die von 51, 52a, 52b und 57, 58a, 58b aufgeführt. Die berechneten Werte für die Paare 51/57(+) und 52b/58b(+) lassen

Tabelle 8: HMO-Grenzorbitalenergien $\epsilon[\beta]$ von 51, 52a, 52b, 57, 58a, 58b, 59 und 60, sowie erwartete Verschiebungen der Absorptionsbanden beim Übergang von 51 zu 57, 52 zu 58, 59 zu 60.

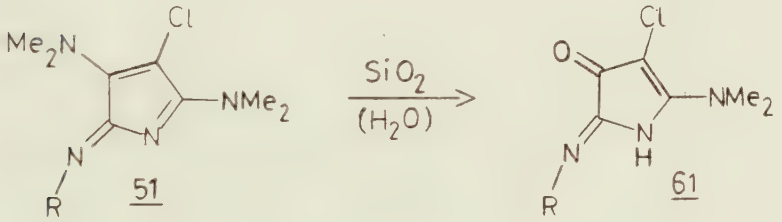
	ε_{HO}	ε_{LU}	$\Delta\varepsilon$ $(\varepsilon_{HO}-\varepsilon_{LU})$	$\Delta\Delta\varepsilon$ $(\Delta\varepsilon-\Delta\varepsilon_{(1)})$	erwartete Verschiebung
51	0.480	-0.110	0.590	+0.027	bathochrom
57 (+)[a]	0.527	-0.036	0.563		
52a	0.332	-0.390	0.722	-0.066	hypsochrom
58a (+)[a]	0.434	-0.0354	0.788		
52b	0.501	-0.020	0.481	+0.057	bathochrom
58b (+)[a]	0.535	+0.111	0.424		
59	0.542	-0.013	0.555	+0.008	fast keine
60 (+)[a]	0.634	+0.087	0.547		

a) Cyaninsalz

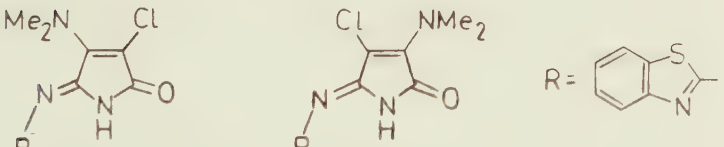
eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande beim Übergang vom Merocyanin zum Cyaninsalz erwarten. Für das Verbindungspaar 52a/58a (+) läßt sich dagegen eine hypso-

chrome Verschiebung ableiten. Da nun aber, wie vorher schon erwähnt, experimentell eine bathochrome Verschiebung der Absoptionsbande des Cyaninsalzes 57 gegenüber der des Merocyanins 51 gefunden wurde, ist das Vorliegen des Strukturtyps 52a (bzw. 58a) wenig wahrscheinlich. Es wurde bereits erwähnt, daß beim Übergang von 59 zu 60 (+) praktisch keine Verschiebung der Absorptionsbande beobachtet wird. Genau das erwartet man auf Grund des sehr kleinen berechneten Wertes $\Delta\Delta\varepsilon$ für 59/60 (+).

2.1.3. Hydrolyse von 51



51 61



62 63

Durch Säulenchromatographie des Imins 51 an Kieselgel gewinnt man neben einer roten Fraktion (Ausgangsverbindung 51) auch noch ein orangefarbenes Pulver (spektroskopische Daten s. Tabelle 9). Auf Grund der Elementaranalyse handelt es sich um ein Hydrolyseprodukt. Die Struktur 61 ergibt sich aus dem Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit dem des in Kapitel 3.3. zu besprechenden Pyrrolinons 114. Das CH_3-Signal der Di-

methylaminogruppe von 61 zeigt nämlich eine sehr ähnliche Lage wie das entsprechende von 114 (δ = 3.5o).

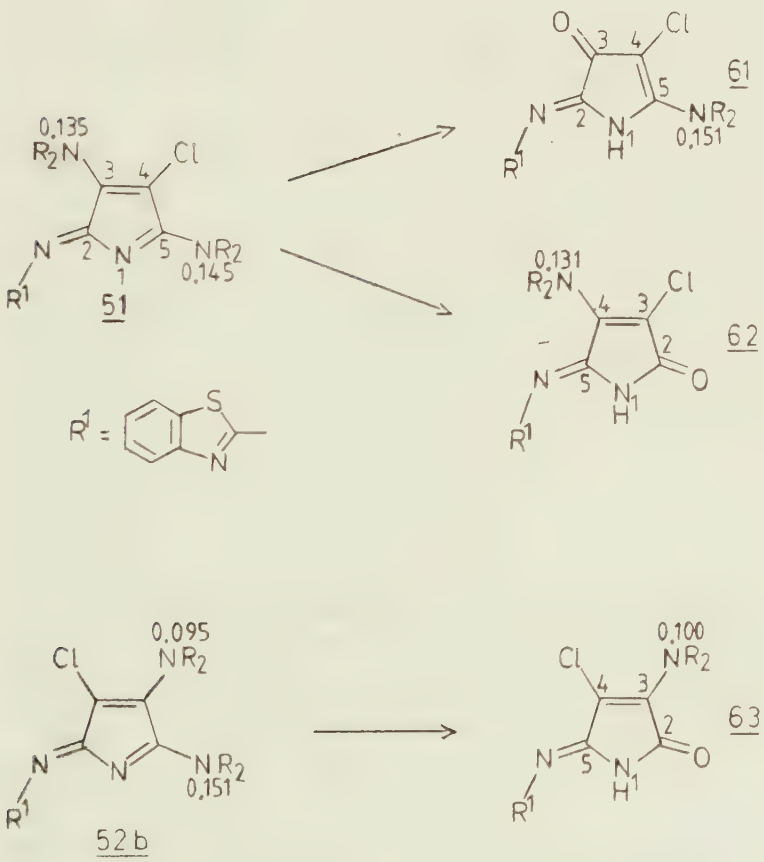
Tabelle 9: Spektroskopische Daten des 2-Imino-pyrrolinons 61

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1745 1604 1586	447 (4.31) 344 (4.03) 275 (4.15) 269 (4.16) 214 (4.43)	3.42 (s;6H,N-CH_3) 7.07-8.00 (m;4H,Ar-H)

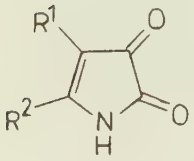
Ein weiterer Hinweis auf die Struktur 61 ergibt sich aus der Ladungsverteilung in den Iminen 51 und 52b sowie in den Hydrolyseprodukten 61-63, die sich daraus prinzipiell bilden können. Aus 51 könnten durch Hydrolyse die Pyrrolinone 61 und 62 entstehen; von 52b wäre 63 das denkbare Hydrolyseprodukt. Nach dem HMO-Verfahren wurden die Ladungsdichten an den Stickstoffatomen der Aminogruppen der Imine 51, 52b und der Pyrrolinone 61-63 berechnet (s. Tabelle 10). Die Ladungsverteilung in 51 (ebenso wie in 52b) steht im Einklang mit den gemessenen chemischen Verschiebungen der CH_3-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum von 51 (δ = 2.91 und 3.44) (s. Tabelle 5). Die Ladungsdichte am Stickstoffatom der Aminogruppe des Pyrrolinons 61 (0.151), unterscheidet sich nicht wesentlich von der Ladungsdichte am C^5-N-Atom vom 51. Man sollte deshalb im ^{1}H-NMR-Spektrum von 61 ein NCH_3-Signal erwarten, das etwa dieselbe chemische Verschiebung zeigt wie das Signal der CH_3-Protonen der C^5-Dimethylaminogruppe von 51 (δ = 3.44). Für das C^4-N-Atom von 62 wurde dagegen eine Ladungsdichte berechnet, die der des C^3-N-Atoms von 51 entspricht. Folglich sollte das N-CH_3-Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum von 62 dieselbe Lage haben wie das C^3-NMe_2-Signal im Spektrum von 51 (δ = 2.91). Überlegungen hinsichtlich 52b und 63 ergeben, daß die NCH_3-Protonensignale im ^{1}H-NMR-

Spektrum von 63 auch bei ca 2.9 ppm zu erwarten wären. Im Spektrum des Hydrolyseprodukts von 51 zeigt sich das CH_3-Protonensignal bei δ = 3.42. Dieser Befund paßt nach den theoretischen Betrachtungen nur auf das Pyrrolinon 61.

Tabelle 10: π-Ladungsdichten an den Stickstoffatomen der Aminogruppen von 51, 52b, 61, 62 und 63



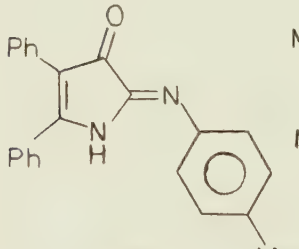
Das Hydrolyseprodukt 61 gehört in die Klasse der 4.5-Dioxopyrroline 64, von denen einige Vertreter mit der allgemeinen Formel 64 seit langem bekannt sind.



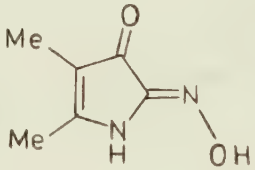
64

	R^1	R^2	Lit.
a	Ph	Ph	69-72
b	H	Ph	73,74
c	H	p-Tol	73,74
d	PhCO-	Ph	75

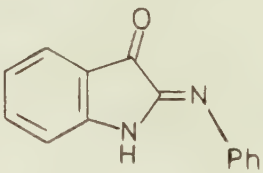
Es gibt nur wenige 2-Iminopyrrolinone (65-67), die sich von Struktur 64 ableiten[76-78a].



65[76]



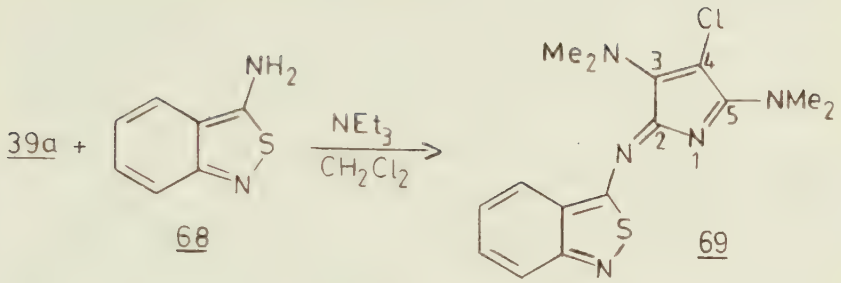
66[77]



67[78]

2.1.4. Reaktion von 39a mit 7-Amino-benzoisothiazol

Wird anstelle von 50 das isomere 7-Amino-isobenzthiazol 68 mit 39a umgesetzt, so erhält man das rote Merocyanin 69 in 53% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 11).



68 69

Tabelle 11: Spektroskopische Daten des Merocyanins 69

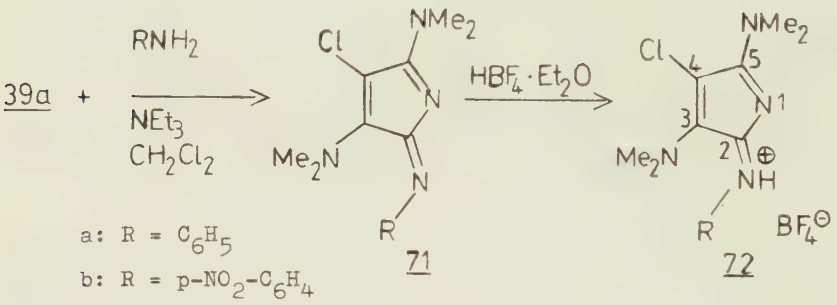
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1619	545 (3.97,S)	2.87 (s;6H,3-NCH_3)
1548	501 (4.25)	3.32 (s;6H,5-NCH_3)
1492	472 (4.25)	7.03-7.91 (m;3H,Ar-H)
	388 (3.86)	8.25 (d,J=7.5Hz;1H, Ar-H)
	371 (3.88)	
	311 (4.03)	

Die ^{1}H-NMR-Spektren von den Iminen 51, 55, 56 und 69 sind im Bereich zwischen 2.83 und 3.46 ppm fast deckungsgleich (s. Tabelle 5). Dies läßt den Schluß zu, daß die Umsetzungen von 39a mit den Aminobenzthiazolen 50, 53, 54 und 68 analog abgelaufen sind.

2.1.5. Umsetzungen von 39a mit Anilinen

Auch Aniline reagieren nach dem Muster der Aminobenzthiazole mit dem Salz 39a. Allerdings kristallisieren die erhaltenen roten Öle nicht; sie werden deshalb mit etherischer Tetra-

fluoroborsäure in die roten Tetrafluoroborate 72 übergeführt (spektroskopische Daten s. Tabelle 12).



a: R = C_6H_5

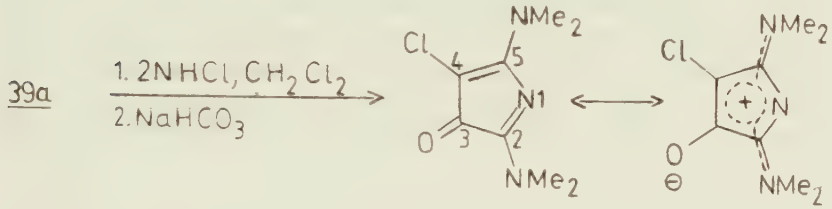
b: R = p-NO_2-C_6H_4

Tabelle 12: Spektroskopische Daten der Salze 72

	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR δ[ppm]
72a	1607 1567 1081	505 (3.17,S) 384 (4.20) 258 (3.97) ($CHCl_3$)	3.10 (s;6H,3-NCH_3) 3.60 (s;6H,5-NCH_3) 6.93-8.13 (m;6H,Ar-H) ($CDCl_3$)
72b	1616 1573 1519 1338 1083	509 (3.34) 378 (4.42) 259 (4.05) (CH_3CN)	3.10 (s;6H,3-NCH_3) 3.57 (s;6H,5-NCH_3) 4.85 (s;1H,N-H) 8.05 (d,J=9Hz;2H, Ar-H) 8.35 (d,J=9Hz;2H, Ar-H) (D_6-DMSO)

2.2. Hydrolyse des Azacyclopentadienyliumchlorids 39a

Die saure Hydrolyse des Salzes 39a führt zum roten 2.5-Bis-dimethylamino-4-chlor-azacyclopentadien-3-on (73) (spektroskopische Daten s. Tabelle 13).



73

Anders als bei den Umsetzungen von 39a mit Aminen erfolgt hier ein Angriff am C-4 und nicht am C-5.

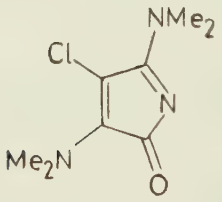
Tabelle 13: Spektroskopische Daten von 73

IR ν [cm^{-1}]		UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1638	1670	484 (3.10)	3.27 (s;3H,N-CH_3)
1571	1630	307 (4.29)	3.40 (s;3H,N-CH_3)
	1575		3.59 (s;3H,N-CH_3)
(KBr)	(C_6H_6)		3.72 (s;3H,N-CH_3)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]			
175.13 (s;C-3), 173.89 (s;C-2*), 164.08 (s;C-5), 83.33 (s;C-4), 39.89, 39.41, 39.22, 36.98 (N-CH_3)			

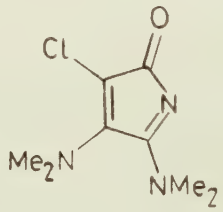
* Die Zuordnung der δ-Werte zu C-2 und C-3 kann vertauscht sein.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 73 findet man vier Methylprotonensignale der zwei Dimethylaminogruppen zwischen 3.27 und 3.72 ppm. Die beiden Aminogruppen sind demnach in ihrer freien Drehbarkeit gehindert. Das Produkt 73 ist daher als cyclisches Merocyanin gemäß 73A ↔ 73B zu formulieren.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 73 und 51 unterscheiden sich gravierend in Lage und Muster der Signale (vgl. Tabelle 5 und 13), sodaß das Vorliegen eines 2-Azacyclopentadienons 74, das dem Strukturtyp der Imine 51 entsprechen würde, auszuschließen ist. Das Spektrum erinnert vielmehr stark an das des Salzes 39a in D_5-Nitrobenzol (s. Abbildung 2), in dem die Methyl-

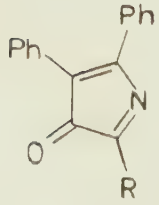


74



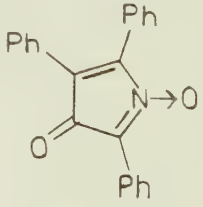
75

protonen der beiden Dimethylaminogruppen, die dem Ring-Stickstoffatom benachbart sind, ebenfalls vier Signale bei tiefem Feld zeigen. Da bei 75 nur eine Dimethylaminogruppe dem Ring-Stickstoffatom benachbart ist, scheint diese Struktur für das erhaltene Produkt unwahrscheinlich. Die ^{1}H-NMR-Daten passen am besten auf das Azacyclopentadienon 73. In der Literatur sind bereits einige Azacyclopentadienone 76, das N-Oxid 76d[80] und die Indolone 77[78a-f] beschrieben.

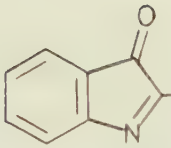


76

	R	Lit
a	NMe_2	69,79
b	C_6H_5	80
c	p-Me_2N-C_6H_4	81



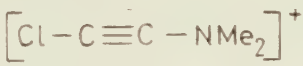
76d



77

R = Cl, OMe, N(Me)Ph, SPh, Ph

Das Massenspektrum von 73 zeigt den erwarteten Molekül-Ionenpeak bei m/e 201. Neben einigen Fragment-Ionensignalen findet man auch einen intensiven Peak bei m/e 103, der dem Bruchstück 78 zugeordnet werden kann. Da 78 aus allen drei

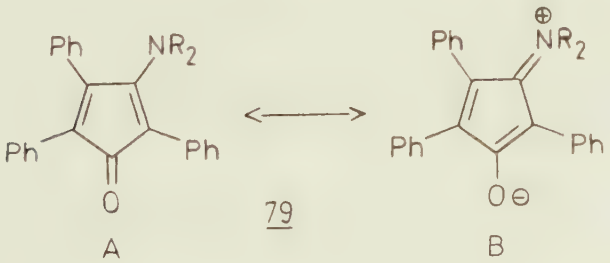


m/e = 103

78

möglichen Isomeren 73-75 stammen kann, ist die Strukturfrage durch das Massenspektrum nicht zu klären.

Das IR-Spektrum von 73 ist kaum vergleichbar mit denen der normalen Cyclopentadienone (z.B. Tetracyclon: intensive Bande bei 1705 cm^{-1}, schwache Banden zwischen 1600-1700 cm^{-1})[82]. Dagegen zeigt Verbindung 79[83], die als mesomeres System im Sinne von 79A - 79B aufgefaßt wird, Banden bei ähnlichen Wellenzahlen wie 73 (79: IR(KBr), ν = 1675, 1630, 1580 cm^{-1}). Dieser Befund deutet ebenso wie die negative Solvatochromie auf eine hohe Polarität von 73 und zwar im Sinne von 73B hin. Auch 76a zeigt eine negative Solvatochromie (s. Tabelle 14).



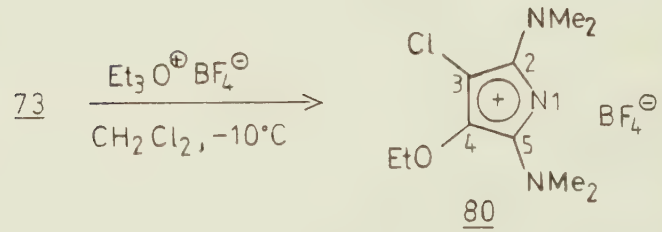
79

A B

Tabelle 14: Lösungsmittelabhängigkeit der UV/VIS-Maxima der Verbindungen 73 und 76a (λ_{max}[nm])

	Cyclohexan	Benzol	$CHCl_3$	CH_3CN	CH_3OH
ET-Werte[84]	31.2	34.5	39.1	46.0	55.5
73	490	-	484	474	468
76a[69]		597		590	

2.3. Alkylierung des Azacyclopentadienons 73



80

Die Alkylierung des Azacyclopentadienons 73 läßt sich mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid durchführen. Nach Zugabe von Ether können in 95% Ausbeute die gelben Nadeln des Tetrafluoroborats 80 isoliert werden. (spektroskopische Daten s. Tabelle 15).

Tabelle 15: Spektroskopische Daten von 80

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}HNMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1604	405 (3.14)	1.50 (t,J=7Hz;3H, OCH_2-$\underline{C}H_3$)
1053	313 (4.32)	3.54 (s;3H,N-CH_3)
		3.63 (s;3H,N-CH_3)
		3.68 (s;3H,N-CH_3)
		3.80 (s;3H,N-CH_3)
		4.85 (q,J=7Hz;2H, O-$\underline{C}H_2$-CH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]

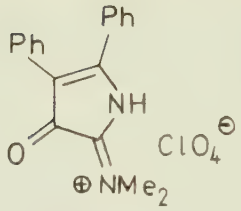
166.99 (C-5), 164.92 (C-2*), 156.98 (C-4), 105.43 (C-3), 70.87 (O-$\underline{C}H_2$-CH_3), 43.33, 42.46, 40.64, 40.17 (N-CH_3), 15.47 (O-CH_2-$\underline{C}H_3$).

*Die Zuordnung der δ-Werte zu C-2 und C-5 kann vertauscht sein.

Die spektroskopischen Daten belegen, daß in Übereinstimmung mit der bereits erwähnten "inversen" Polarisierung des Azacyclopentadienons 73 das Alkylierungsmittel am Sauerstoff angreift.

Die starke Bande bei 1604 cm^{-1} im IR-Spektrum von 80, die den Schwingungen der Doppelbindung des Ringsystems zuzuordnen ist, hat sich gegenüber der von 73 (1571 cm^{-1}) zu größeren Wellenzahlen verschoben. Damit liegt sie in der Nähe der entsprechenden Bande des Azacyclopentadienyliumsalzes 39a (1593 cm^{-1}).

Das von Ziegler aus 76a erhaltene Salz 81[69] zeigt im IR-Spektrum oberhalb von 1700 cm^{-1} eine Bande, die bei 80 fehlt.

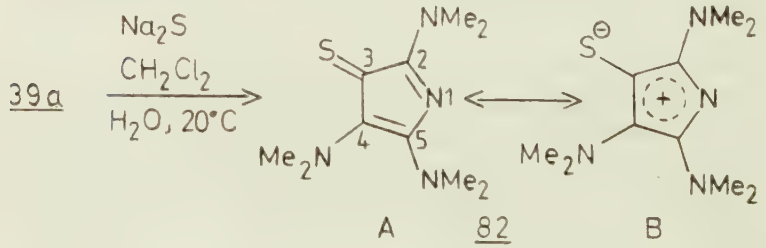


81

In den ^{13}C-NMR-Spektren von 39a und 80 ist die chemische Verschiebung der Signale der Ring-Kohlenstoffatome fast dieselbe (vgl. Tabelle 1 und 15). Daraus ist zu schließen, daß das am Sauerstoffatom alkylierte Produkt 80 vorliegt.

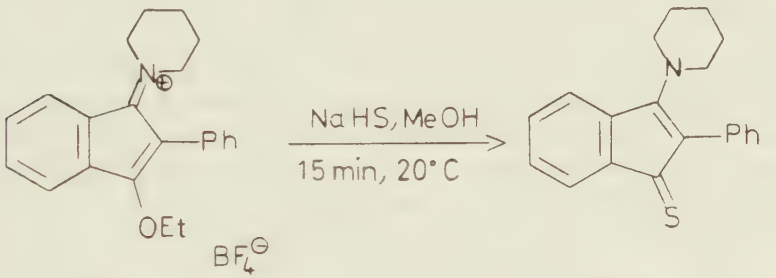
2.4. Umsetzung von 39a mit Natriumsulfid

Versetzt man das Azacyclopentadienylium-Salz 39a in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit wäßriger Natriumsulfidlösung, so färbt sich die organische Phase nach kurzer Zeit tiefviolett. Nach Abtrennen des Wassers lassen sich aus der organischen Phase die schwarz glänzenden Plättchen des Thions 82 isolieren (spektroskopische Daten s. Tabelle 16).



Der Angriff des Nucleophils hat also in diesem Fall nicht am C-4 von 39a wie bei der Hydrolyse, sondern am C-3 stattgefunden.

Die Verbindung 82 ist das erste stabile monocyclische 3-Azacyclopentadienthion. 1975 beschrieben russische Autoren[85] eine ähnliche Synthesemethode, nach der aus dem Indenyliumsalz 47a[62] mit Natriumhydrogensulfid das Thion 83 gewonnen werden kann.



47a 83

Tabelle 16: Spektroskopische Daten von 82

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1633 1579 1376 1290	545 (3.54) 345 (4.22) 260 (3.80)	2.91 (s;6H,N-CH_3) 3.37 (s;6H,N-CH_3) 3.76 (s;3H,N-CH_3) 4.17 (s;3H,N-CH_3)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ[ppm] 177.52 (C-3), 172.68 (C-2), 163.17 (C-5*), 141.81 (C-4), 41.98, 41.28, 40.74, 39.50, 37.38 (N-CH_3)		

*Die Zuordnung der δ-Werte zu C-2 und C-5 kann vertauscht sein.

Im IR-Spektrum des Azacyclopentadienthions 82 findet man eine sehr schwache Bande bei 1633 cm^{-1} und eine sehr starke bei 1579 cm^{-1}, die den Banden der Verbindung 73 (1638 cm^{-1}, 1571 cm^{-1}) entsprechen. Man kann deshalb annehmen, daß die schwache Bande bei 1638 cm^{-1} von 73 nicht der C=O-Valenzschwingung entspricht. Die starke Bande bei 1290 cm^{-1} dürfte der C=S-Valenzschwingung des cyclischen Thions 82 zuzuordnen sein.

Die stark negative Solvatochromie von 82 (s. Tabelle 17) läßt darauf schließen, daß dipolare Resonanzstrukturen einen großen Anteil am Grundzustand haben[84]. Dies wird ebenfalls im ^{1}H-NMR-Spektrum durch die starke Tieffeldverschiebung der CH_3-Protonen-Signale der Dimethylaminogruppen bestätigt (vgl. die entsprechenden Signale von 73 Tabelle 13).

Tabelle 17: Lösungsmittelabhängigkeit der UV/VIS-Absorptionsmaxima vom Thion 82 (λ_{max}[nm])

	Cyclohexan	Benzol	$CHCl_3$	CH_3CN	MeOH
ET-Werte[84]	31.2	34.5	39.1	46.0	55.5
λ_{max}[nm]	576	563	545	539	526

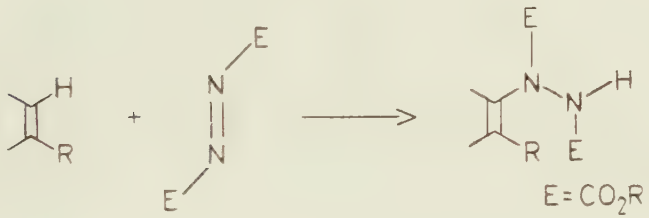
2.5. Reaktion des Azacyclopentadienthions 82 mit Azodicarbonester

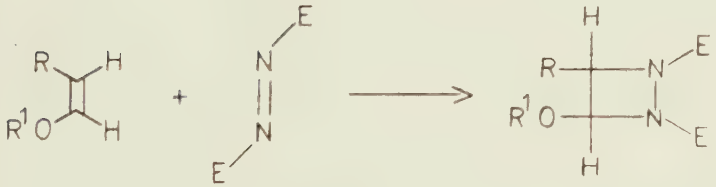
Cycloadditionen der Alkene und Alkine an Cyclopentadienone sind gängige Reaktionen. Es stellte sich daher die Frage, ob das Azacyclopentadienon 73 oder das Azacyclopentadienthion 82 mit elektronenarmen Dienophilen reagieren würden.

Das Azacyclopentadienthion 82 bietet verschiedene Angriffspunkte für Cycloadditionen. Außer einer Diels-Alder-Reaktion

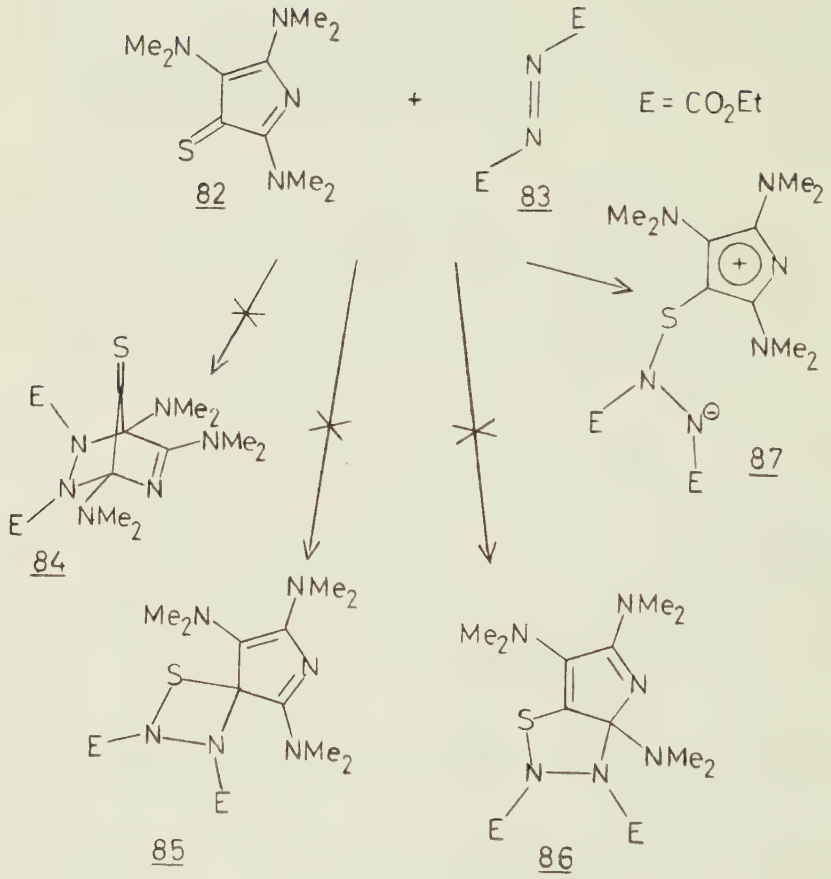
mit dem C=C-N=C-System des Rings ließen sich noch (2+2)-Cycloadditionen einerseits an die C=S-, andererseits an Doppelbindungen des Rings denken.

Normalerweise verlaufen Reaktionen von Olefinen mit Azodicarbonester unter substituierender Addition (s. Schema 2). Es sind jedoch auch einige (2+2)-Cycloadditionen bekannt, die zu Diazetidinen führen[86].





Der Azodicarbonester 83 und 82 reagieren in Methylenchlorid bei 0°C augenblicklich miteinander, was sich an der Entfärbung der tiefvioletten Lösung von 82 gut beobachten läßt.



Nach Säulenchromatographie an Kieselgel ($CHCl_3/CH_3OH$ 9:1) ioliert man ein beiges Pulver, dessen Massenspektrum und Elementaranalysenwerte auf die Bildung eines 1:1 Addukts schließen lassen (spektroskopische Daten s. Tabelle 18). Eine Auswahl möglicher 1:1 Addukte ist im obigen Schema zusammengestellt.

Tabelle 18: Spektroskopische Daten von 87 und 87a

	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max}[nm](lgε)	^{1}H-NMR δ [ppm]
87	1702 1669 1590	271 (4.36) 243 (4.35) ($CHCl_3$)	1.27 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-$\underline{CH}_3$) 1.30 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-$\underline{CH}_3$) 3.07 (s;3H,N-CH_3) 3.14 (s;6H,N-CH_3) 3.23 (s;6H,N-CH_3) 3.37 (s;3H,N-CH_3) 4.12 (m;4H,O-$\underline{CH}_2$-CH_3) ($CDCl_3$)
87a		417 (2.50) 276 (4.35) (CF_3COOH)	1.42 (t,J=7Hz;6H O-CH_2-$\underline{CH}_3$) 3.38 (s;6H,N-CH_3) 3.54 (s;6H,N-CH_3) 3.60 (s;3H,N-CH_3) 3.63 (s;3H,N-CH_3) 4.46 (q,J=7Hz;4H, O-$\underline{CH}_2$-CH_3) (CF_3COOH)
87	^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm] 179.55, 166.01, 163.59, 161.44 (Ring-C), 158.32, 156.23 ($\underline{CO}_2$R), 61.85, 61.52 (O-$\underline{CH}_2$-CH_3), 40.86, 39.41, 39.22, 38.65, 37.89, 37.35 (N-CH_3), 14.48 (O-CH_2-$\underline{CH}_3$)		

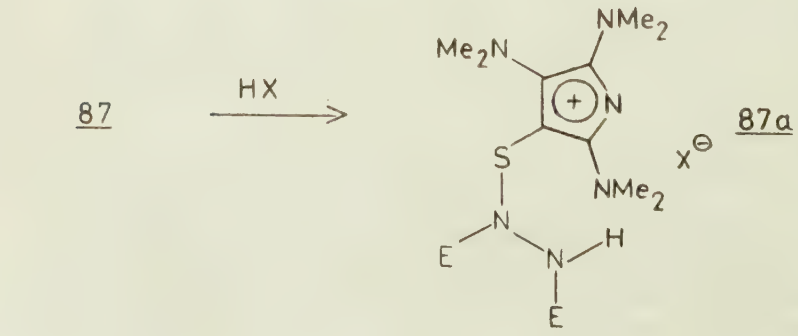
Im ^{1}H-NMR-Spektrum des 1:1-Addukts sind die Signale der Methylprotonen der Dimethylaminogruppen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen 82 etwas zu höherem Feld verschoben. Dennoch befinden sie sich in einem Bereich (zwischen 3.0 und 3.4 ppm), in dem CH_3-Signale von Dimethylaminogruppen

erwartet werden, die an sp^2-hybridisierte C-Atome gebunden sind. Damit scheiden die Verbindungen 84 und 86 als mögliche Produkte aus.

Ob sich durch eine Cycloaddition an die C=S-Doppelbindung die Spiroverbindung 85 gebildet hat, läßt sich mit Hilfe des ^{13}C-NMR-Spektrums entscheiden. Für das sp^3-hybridisierte Ring-Kohlenstoffatom von 85 erwartet man ein Signal zwischen 75 und 90 ppm, ähnlich wie bei den Verbindungen 100 (86.84 ppm) und 101 (78.8 ppm) (vgl. das folgende Kapitel). Nachdem jedoch die vier Signale der Ring-C-Atome zwischen 161 und 180 ppm zu finden sind, kann die Struktur 85 als ausgeschlossen betrachtet werden.

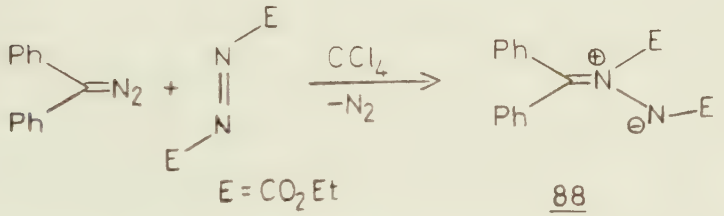
Am besten stehen die spektroskopischen Daten mit der Dipolstruktur 87 im Einklang. Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen die beiden Signale bei δ = 156.23 und 158.32 zwei Carbonylkohlenstoffatome an. Eine Bestätigung für die Struktur 87 liefert auch das ^{1}H-NMR-Spektrum, in dem zwei Tripletts der Methylprotonen zu finden sind, die den beiden Ethoxycarbonylgruppen zuzuschreiben sind. Die Methylenprotonen der beiden Ethylgruppen ergeben ein Multiplett.

Durch Behandeln von 87 mit Trifluoressigsäure erhält man in Lösung das Salz 87a. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des protonierten Produkts fallen die Signale der Methylenprotonen ebenso wie



die der Methylprotonen der beiden Ethoxy-Gruppen zusammen, so daß man nur ein Quartett und ein Triplett sieht. Diese Beobachtungen könnte man sich so erklären, daß aus 87 durch Protonierung das Salz 87a entsteht, in dem die beiden Estergruppen ähnliche Bindungsverhältnisse zeigen. Zudem stellt man im Spektrum von 87a im Vergleich zu 87 eine starke Tieffeldverschiebung der CH_3-Signale aller Dimethylaminogruppen fest. Diese Signale von 87a finden sich etwa im selben Bereich wie die des Azacyclopentadienyliumchlorids 39a (vgl. Tabelle 1).

Italienische Autoren[87] beschrieben 1965 die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Azodicarbonester. Sie konnten 88 als "elfenbeinfarbenes" hygroskopisches Pulver gewinnen.



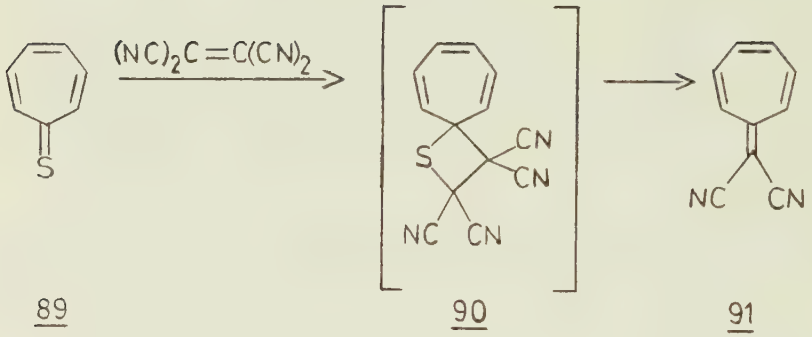
E = CO_2Et 88

Tetramethylthioharnstoff, 3-Dimethylamino-N,N-dimethyl-thioacrylsäureamid* und N,N-Dimethyl-dithiocarbamidsäuremethylester* reagieren nicht mit Azodicarbonester.

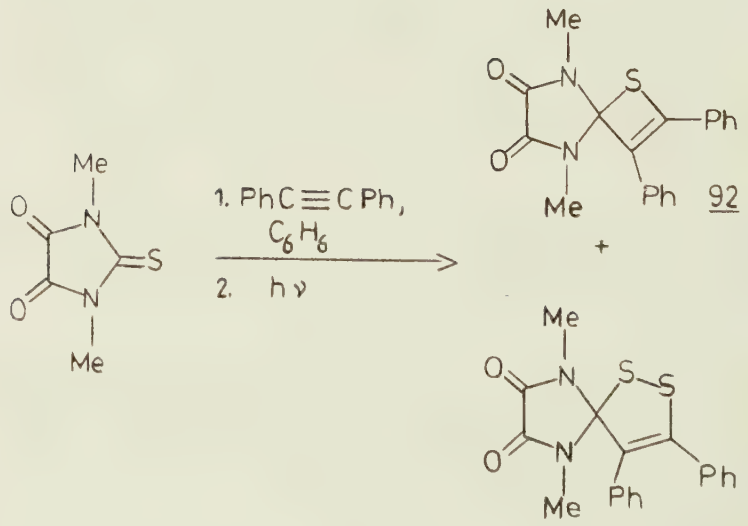
Es ist bekannt, daß sich Thiotropon 89 nach dem Schema einer (2+2)-Cycloaddition zum Fulven 91 umsetzt[88]. Das Zwischenprodukt 90 ließ sich nicht isolieren, jedoch konnte Gotthardt die Spiroverbindung 92 in einem anderen Fall gewinnen[89].

---

*Herrn Dipl.-Chem. J.Schelble danke ich herzlich für die Überlassung der Proben.



89 90 91

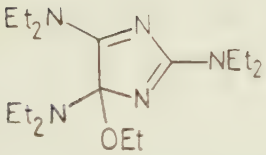


92

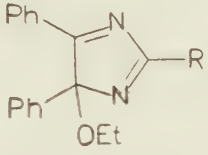
Die Reaktion des Thions 82 mit Tetracyanethylen ergab ein braunes amorphes Pulver, das sich nicht identifizieren ließ.

2.6. Synthese des O,N-Acetals 97

Bereits seit einigen Jahren sind von Imidazolen und Indolen Acetale, zum Beispiel die 4H-Imidazole 93[27] und 94[44], die 1H-Isoindole 95[90] sowie das 3-Methoxy-3H-indol 96[91] bekannt.

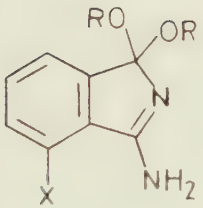


93



94

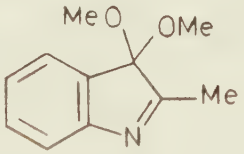
R = CCl_3, Ph



95

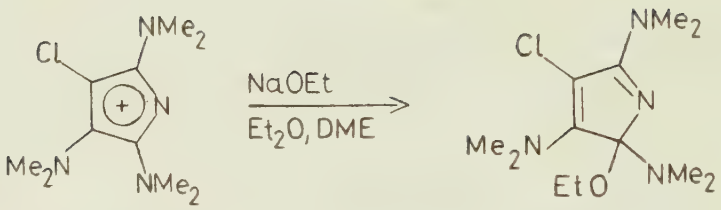
X = Cl, Br, I

R = Me, Et



96

Das Salz 39a stellt eine Ausgangsverbindung dar, mit der man ähnliche Verbindungen synthetisieren könnte. Es wurde deshalb 39a mit Natriumethanolat umgesetzt. Um akzeptable Ausbeuten zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, frisch hergestelltes alkoholfreies Natriumethanolat zu verwenden. Am einfachsten führt man die Herstellung des Ethanolats und die Weiterverarbeitung in einem Eintopfverfahren durch. Nach Umsetzen äquivalenter Mengen Ethanol und Natriumhydrid in wasserfreiem Ether erhält man eine Suspension von Natriumethanolat, der anschließend bei Raumtemperatur das Salz 39a portionsweise zugefügt wird. Wegen der Schwerlöslichkeit von 39a in Ether ist es angebracht, einige Milliliter Ethylenglykoldimethylether (DME) als Lösungsvermittler zuzugeben.



39a 97

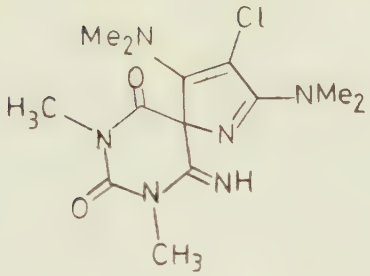
Nach Destillation erhält man 97 als gelbes Öl in 41% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 19).

Tabelle 19: Spektroskopische Daten von 97

IR ($CHCl_3$) ν [cm^{-1}]	UV ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lgε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ[ppm]
1626	320 (3.74)	1.17 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-CH_3)
1570	261 (4.13)	2.25 (s;6H,2-N-CH_3)
		3.03 (s;6H,3-N-CH_3)
		3.27 (s;8H,5-NCH_3)
		3.27 (m;2H,O-CH_2-CH_3)

Entsprechend den zuvor beschriebenen Reaktionen von 39a mit Aminen (vgl. Kapitel 2.1.) war zu erwarten, daß auch das Ethylat am C-5 des Azacyclopentadienyliumsalzes 39a angreift und 97 entsteht. Die IR-, UV/VIS- und ^{1}H-NMR-Daten schließen jedoch die Bildung eines anderen Isomeren nicht aus.

Erst kürzlich beschrieben Viehe und Kokel[92] die Spiroverbindung 98. Das Muster der Ring-C-Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum entspricht in etwa dem der Verbindung 97 (s. Tabelle 20).



98

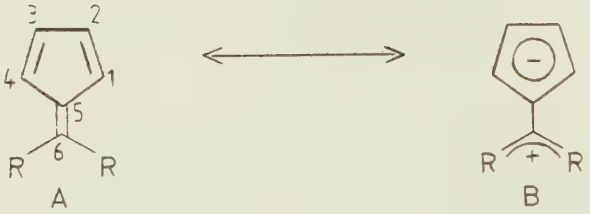
Tabelle 20: ^{13}C-NMR-Daten der 2H-Pyrrole 97 und 98 in $CDCl_3$, δ [ppm]

	97	98
C-5	167.13	172.6
C-3	160.08	166.4
C-4	108.59	91.3
C-2	86.84	78.8
N-CH_3	40.59, 39.92, 38.02	40.8, 38.2
O-CH_2-CH_3	57.70, 15.24	

3. Synthese von Azafulvenen

3.1. Allgemeines

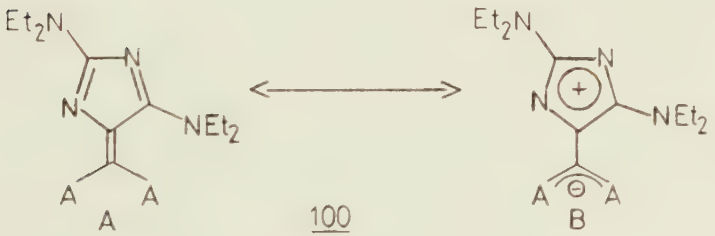
Fulven ist wie das isomere Benzol ein Glied der Reihe der $(CH)_6$-Kohlenwasserstoffe. Von M.J.S.Dewar[28] wurden Fulvene als Nichtaromaten bezeichnet. Das Fulven nimmt in diesem Sinne eine Mittelstellung zwischen dem aromatischen Benzol und dem olefinischen Hexatrien ein. Der Bindungszustand der Fulvene läßt sich durch die folgenden mesomeren Formeln beschreiben.



Die Polarisierung der Fulvene unter dem Einfluß chemischer Reagenzien erfolgt in Richtung auf die Grenzstruktur B. Nucleophile, zum Beispiel metallorganische Verbindungen greifen am C-6 an, Elektrophile dagegen am C-1. Die Grenzstruktur B hat naturgemäß dann einen größeren Anteil am Grundzustand, wenn die Reste R Donor-Eigenschaften haben[93,94]. Dies ist zum Beispiel bei 6-Dimethylaminofulvenen der Fall[95]. Es gibt aber auch stabile 6.6-akzeptorsubstituierte Fulvene des Typs 99[96-101], wenn am C-1 und C-4 Phenylreste gebunden sind. Sie weisen eine den "normalen" Fulvenen entgegengesetzte

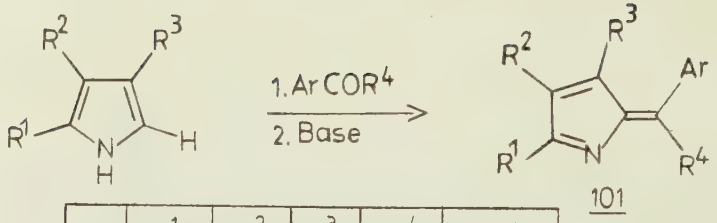
99 A=Akzeptorrest
R=Ph,Me,NEt_2

Polarisierung auf. K. Bichlmayer[27] stellte einige 1.3-Di-azafulvene 100 her, die ebenfalls diese inverse Polarisierung zeigen und stabile rote Verbindungen sind.



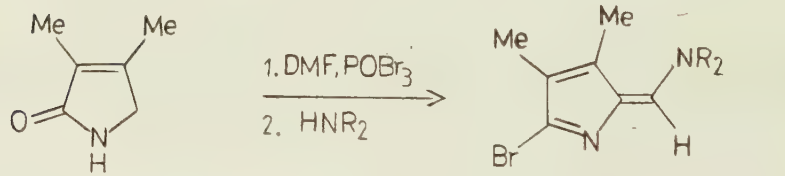
100

Die Umsetzung des Azacyclopentadienyliumchlorids 39a mit CH-aciden Verbindungen sollte zu Azafulvenen führen, die ähnliche Eigenschaften wie 100 besitzen. Eine Reihe von 6-Aryl- und 6-Donor-1-azafulvenen ist bereits beschrieben[102-107], unter anderem die Azafulvene 101-104.

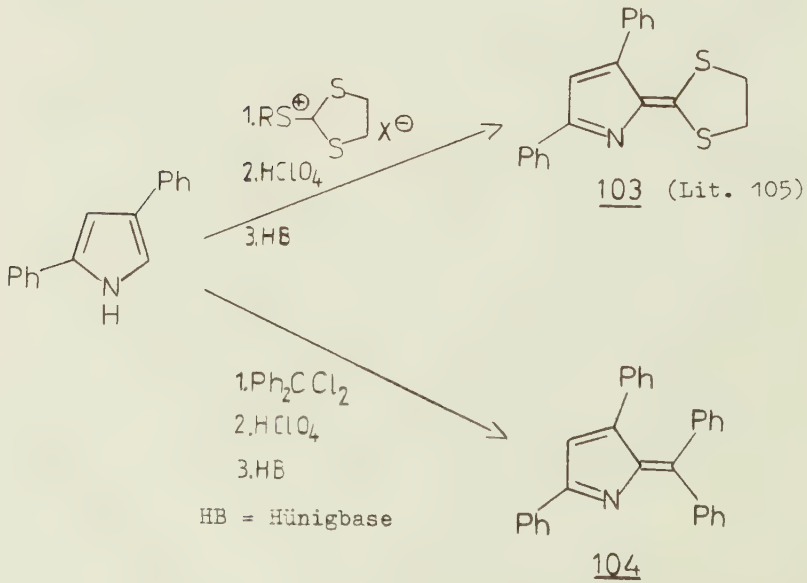


101

	R^1	R^2	R^3	R^4	Lit.
a	H	H	H	Ar	103
b	EtO	Me	Me	H	102
c	H	H	H	NMe_2	104



102 (Lit. 108)



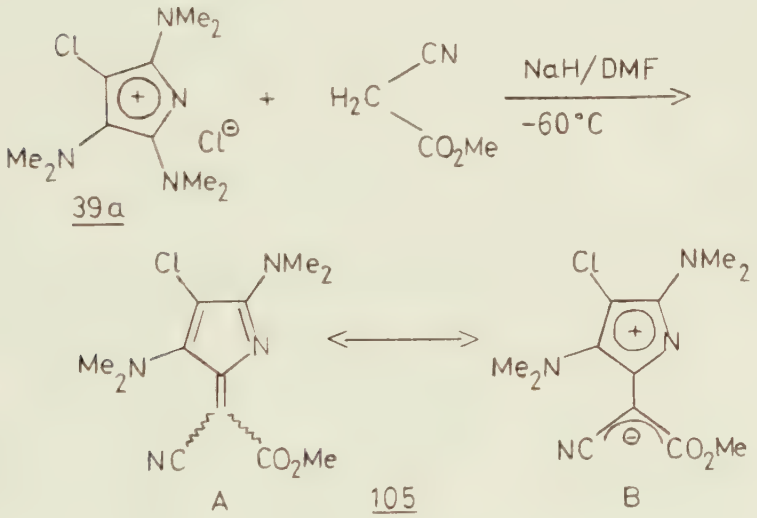
103 (Lit. 105)

104

Die Azafulvene 101-104 gehören zum Typ der "normalen" Fulvene mit einer negativen Partialladung im Ring.

3.2. Umsetzungen von 39a mit CH-aciden Verbindungen

Das Azacyclopentadienyliumchlorid 39a reagiert bei Raumtemperatur in Dimethylformamid (DMF) mit dem Natriumsalz des Cyanessigesters zum roten 1-Azafulven 105 (Ausbeute 32%; spektroskopische Daten s. Tabelle 21).

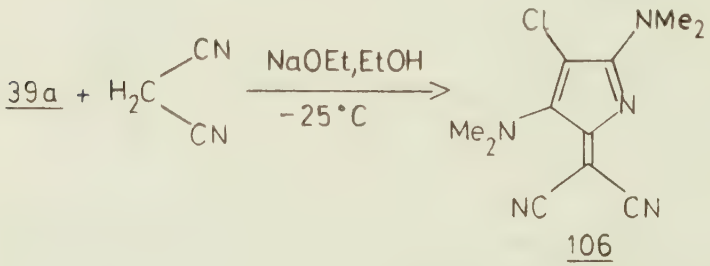


Wie bei der Umsetzung mit Aminen findet auch hier der Angriff des Nucleophils am C-5 von 39a statt. Die Struktur 105 ergibt sich aus dem Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit dem von 51 (s. Tabelle 5): die CH_3-Protonensinguletts der Dimethylaminogruppen der beiden Verbindungen entsprechen sich in ihrer Lage.

Tabelle 21: Spektroskopische Daten der Fulvene 105 und 106

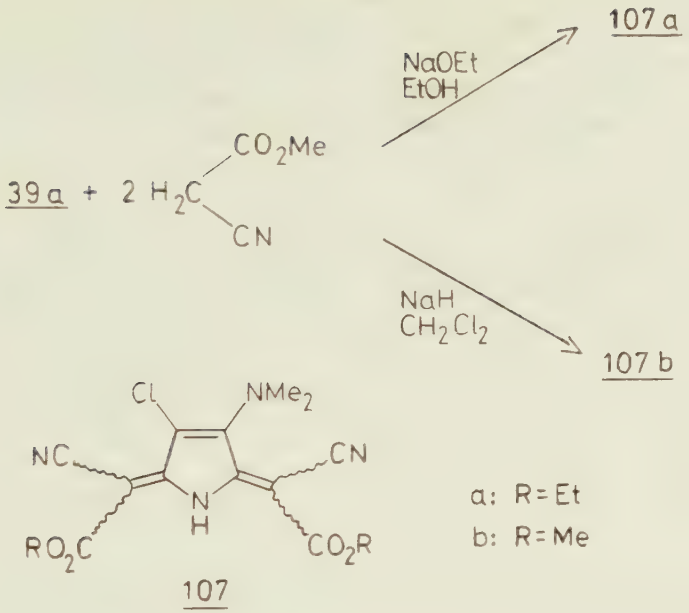
	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
105	2200 1721 1622 1595 1537	398 (4.37) 268 (3.57) (CH_2Cl_2)	2.95 (s;6H,4-NCH_3) 3.44 (s;6H,2-NCH_3) 3.86 (s;3H,O-CH_3)
106	2210 1619 1605 1541	400 (4.39) 323 (3.77) 267 (3.63) ($CHCl_3$)	2.97 (s;6H,4-NCH_3) 3.43 (s;6H,2-NCH_3)

Ebenso wie mit Cyanessigester reagiert 39a mit Malodinitril zum 1-Azafulven 106 (spektroskopische Daten s. Tabelle 21).



106

Bei den bisher beschriebenen Umsetzungen wurden die CH-aciden Verbindungen und 39a stets im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Behandelt man dagegen 39a mit zwei Äquivalenten Natrium-cyanessigester, so findet eine doppelte Reaktion statt und man erhält 107 (spektroskopische Daten s. Tabelle 22).

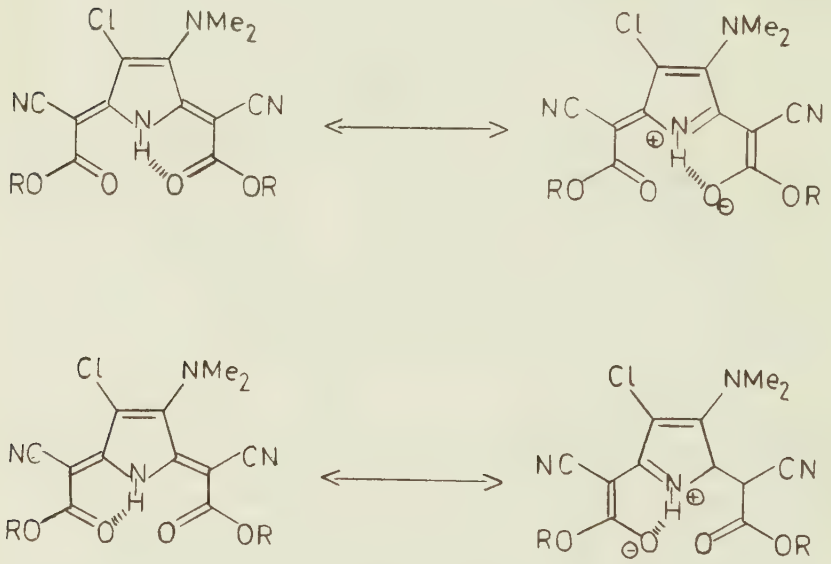


107

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 107

	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
107a	2215 2210 1691 1685 1596 1578	495 (3.71) 432 (4.50) 415 (4.53) 392 (4.31,S) 305 (3.59) 287 (3.60) 279 (3.57)	1.40 (t,J=7Hz;6H, O-CH_2-CH_3) 3.17 (s;6H,N-CH_3) 4.43 (q,J=7Hz;4H O-CH_2-CH_3 12.55 (s;1H,NH)
107b	2215 2210 1692 1600 1575	500 (3.71) 436 (4.50) 415 (4.52) 392 (4.32,S) 303 (3.63)	3.15 (s;6H,N-CH_3) 3.94 (s;6H,O-CH_3) 12.40 (s;1H,NH)

Die Tatsache, daß im IR-Spektrum von 107 die C=O-Bande bei kleineren Wellenzahlen erscheint als in dem von 105, dürfte damit zu erklären sein, daß bei 107 die Ausbildung von Wasserstoffbrücken möglich ist. Die nachfolgenden Formelbilder geben dies schematisch wieder.

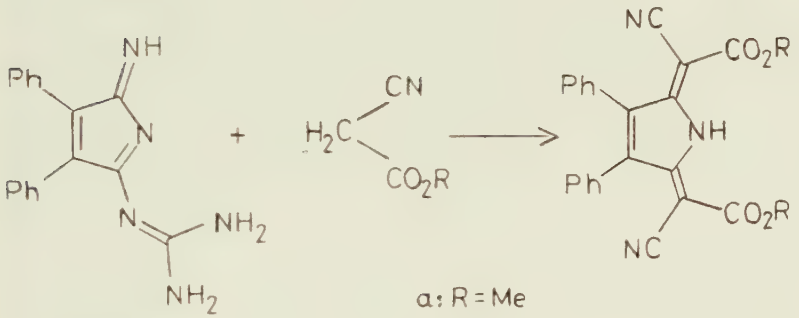


107

Im Einklang mit dieser Formulierung findet man die C≡N-Banden bei etwas größeren Wellenzahlen als bei 105; durch die Wasserstoffbrücken wird der Akzeptoreffekt der Estergruppe auf Kosten des Effekts der Cyangruppe verstärkt.

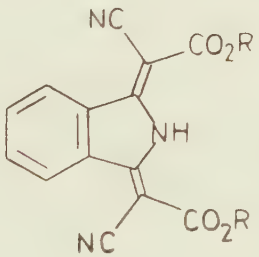
Die IR-Spektren von 107a und 107b haben große Ähnlichkeit mit den Spektren der Pyrroline 109[109,110], die man durch Erwärmen des 2-Imino-2H-pyrrols 108 mit Cyanessigester erhält (109b: IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ = 2225, 1693, 1680, 1610, 1599 cm^{-1}). Im UV/VIS-Spektrum von 109b findet man wie in den Spektren von 107a und 107b zwei Maxima hoher Extinktion bei ca. 440

und 415 nm (abgelesen aus der publizierten Spektrenabbildung[109]).



108 a: R = Me b: R = Et 109

Ähnlich wie 109 wurde auch das Isoindolinderivat 110 erhalten[109,111].

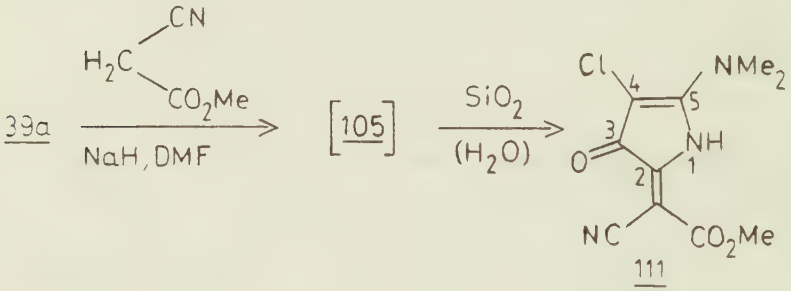


110

Der stark polare Charakter von 107 geht aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum hervor. Die Singuletts der Dimethylaminogruppen bei 3.17 bzw. 3.15 ppm sind im Vergleich zu denen der Fulvene 105 und 106 um 0.2 ppm zu tieferem Feld verschoben.

3.3. Hydrolyse des Fulvens 105

Die Herstellung des 1-Azafulvens 105 in reiner Form bereitet oft Schwierigkeiten. Meist kristallisiert nur ein Teil des öligen Rohprodukts. Bei Versuchen, 105 säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform als Laufmittel) zu reinigen, erhält man statt des erwarteten dunkelroten 105 ein orangerotes Pulver, das schließlich als das Pyrrolinonderivat 111 identifiziert werden konnte (spektroskopische Daten s. Tabelle 23). Die Bildung von 111 bei der Chromatographie von 105 entspricht der Bildung von 61 bei der Chromatographie von 51 (s. Kapitel 2.1.3.).



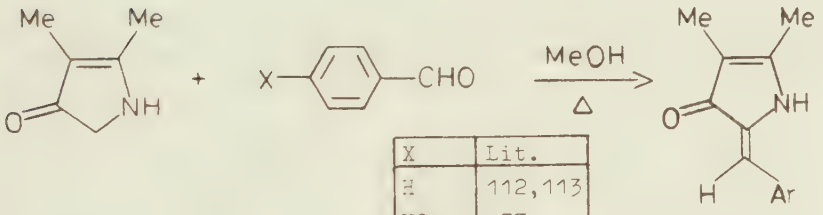
111

Tabelle 23: Spektroskopische Daten des 2-Pyrrolinons 111

IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ[ppm]
3290	461 (4.16)	3.50 (s;6H,N-CH_3)
2205	335 (4.10)	3.90 (s;3H,O-CH_3)
1735	245 (3.72)	10.20 (s;1H,NH)
1690		
1620		
1560		

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 109 und 111 sind die chemischen Verschiebungen der CH_3-Protonensignale der Dimethylaminogruppen vollkommen verschieden (δ = 3.17 bzw. 3.50 ppm), sodaß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß unterschiedliche Strukturen vorliegen.

H.Bauer[77,112,113] erhielt einige 5-Benzyliden-2.3-dimethyl-4-oxo-Δ^2-pyrroline 114 durch Umsetzung der Oxopyrroline 112 mit den Benzaldehyden 113.



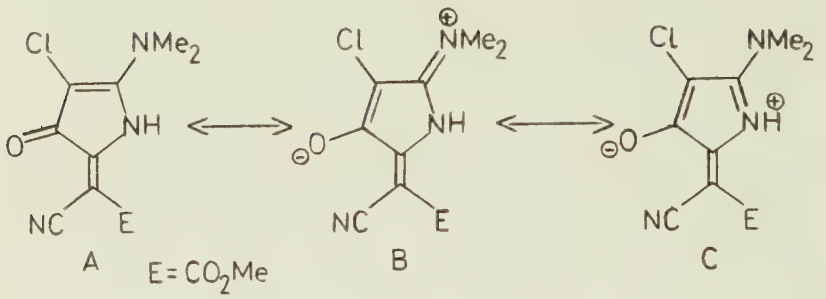
112 113 114

X	Lit.
H	112,113
NO_2	77
NMe_2	77

Nach seinen spektroskopischen Befunden ist 114 in fester Form durch die "Zwitterionenform" 114B wiederzugeben.

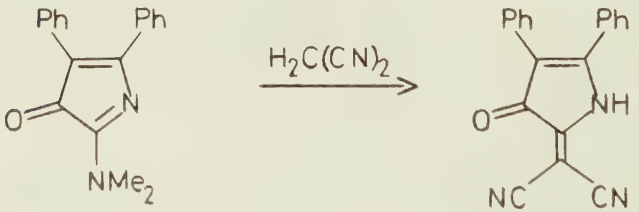
A 114 B

Wie bei 114 dürften auch bei 111 polare Grenzstrukturen wie B und C den Grundzustand wesentlich bestimmen.



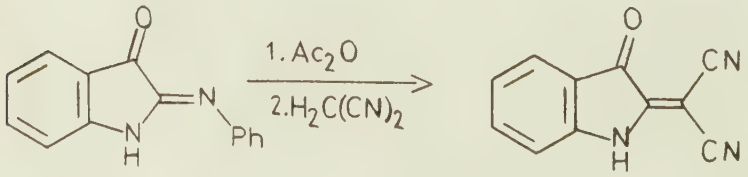
111

Strukturell noch näher als 114 steht dem Pyrrolinon 111 die von Ziegler synthetisierte Verbindung 115[69], sowie das von



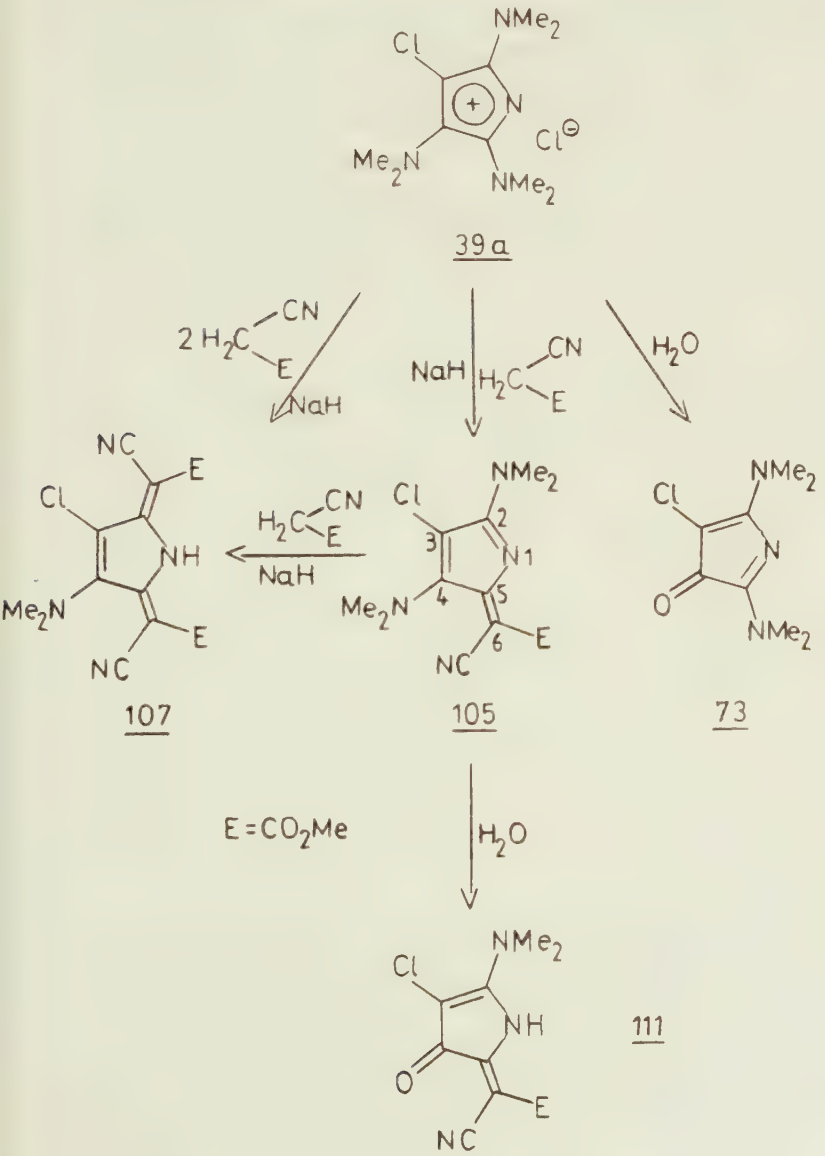
76 a 115

russischen Autoren durch Kondensation von Isatin-2-anil 116 mit Malodinitril erhaltene Benzoderivat 117[114].



116 117

Es ist bemerkenswert, daß die Umsetzung von 39a mit zwei Äquivalenten Natrium-cyanessigester 107 ergibt, die Hydrolyse von 105 dagegen das Pyrrolinon 111. Mit anderen Worten: 105 wird durch ein weiteres Äquivalent Cyanessigester am C-2 angegriffen, durch Wasser dagegen am C-4.



39a

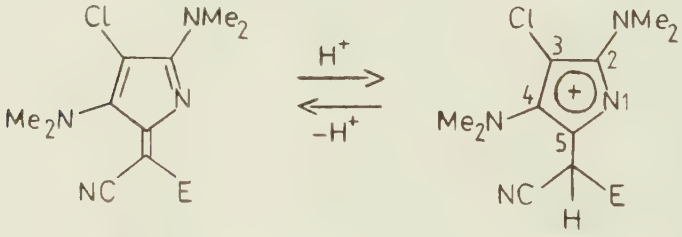
107

105

73

111

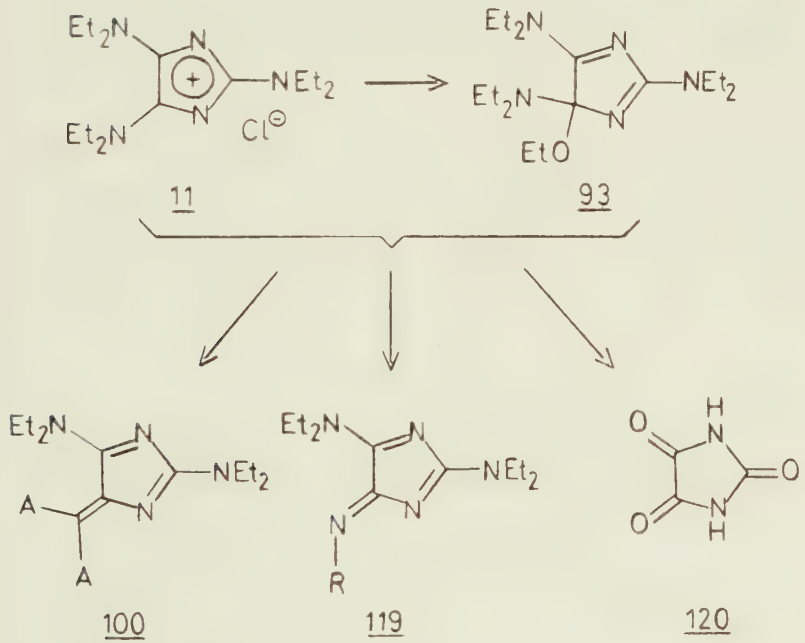
Man könnte die Bildung von 111 damit erklären, daß im sauren Milieu nicht 105 von Wasser angegriffen wird, sondern das im Gleichgewicht vorhandene 118. Bei Zugabe von Trifluoressigsäure zur Chloroformlösung des Fulvens 105 entsteht eine rote Lösung. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Lösung (δ = 3.07 (s;6H,4-NCH_3), 3.42 (s;1H,C-H), 3.53 (s;3H,2-NCH_3), 3.72 (s;3H,2-NCH_3), 3.90 (s;3H,O-CH_3)) spricht tatsächlich für die Struktur 118: das Signal bei 3.42 ppm dürfte dem Proton der exocyclischen Methylgruppe von 118 zuzuordnen sein und die drei CH_3-Singuletts der Dimethylaminogruppen liegen etwa in demselben Bereich wie die von 39a (s. Tabelle 1). 118 ist strukturell vergleichbar mit dem Salz 39a, dessen Hydrolyse 73 ergibt. 111 und 73 gehören zum Typ der 3-Pyrrolone.



105 118

4. Umsetzungen mit 2.4.5-Tris-diethylamino-1.3-diaza-cyclopentadienylium-chlorid 11 bzw. mit dem davon abgeleiteten O.N-Acetal 93

K.Bichlmayer erhielt aus dem 1.3-Diazacyclopentadienylium-Salz 11 bzw. dem daraus hergestellten O.N-Acetal 93 Verbindungen des Typs 100 und 119 sowie bei der Hydrolyse Parabansäure (120)[27]:

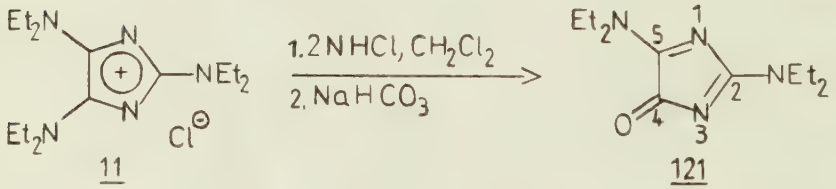


Eine partielle Hydrolyse von 11 gelang seinerzeit nicht. In den vorangegangenen Kapiteln wurde nun gezeigt, daß das Azacyclopentadienylium-Salz 39a partiell thiolysierbar und hydrolysierbar ist. Demnach sollte es auch möglich sein, aus 11 Diazacyclopentadienone und Diazacyclopentadienthione herzustellen. 11 stellt im Übrigen hinsichtlich der Regio-

selektivität ein kleineres Problem als 39a dar, da weniger reaktive Zentren als bei 39a vorhanden sind und bis jetzt, mit Ausnahme der vollständigen Hydrolyse zu 120, bei 11 nur Reaktionen am C-4 gefunden wurden.

4.1. Hydrolyse des Diazacyclopentadienyliumchlorids 11

Durch Behandlung von 11 in Methylenchlorid bei -10°C mit 2N Salzsäure und anschließende Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat kann das Diazacyclopentadienon 121 als gelbes Öl gewonnen werden, das nach Destillation zu einer blaßgelben Masse erstarrt (spektroskopische Daten s. Tabelle 24).



11 121

Tabelle 24: Spektroskopische Daten von 121

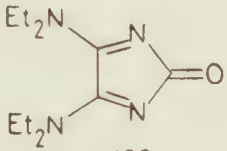
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ[ppm]
1703 1643 1578 1344	346 (3.50,S) 289 (4.36)	1.27 (t,J=7Hz;12H, N-CH_2-CH_3) 3.71 (q,J=7Hz;6H, N-CH_2-CH_3) 4.08 (q,J=7Hz;2H, N-CH_2-CH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ[ppm]

180.13 (C-2)*, 175.52 (C-4), 165.50 (C-5), 45.77, 43.31 42.31, 42.22 (N-CH_2-CH_3), 14.36, 14.02, 13.57, 12.15 (N-CH_2-CH_3)

*Die Zuordnung der δ-Werte zu C-2 und C-5 kann vertauscht sein.

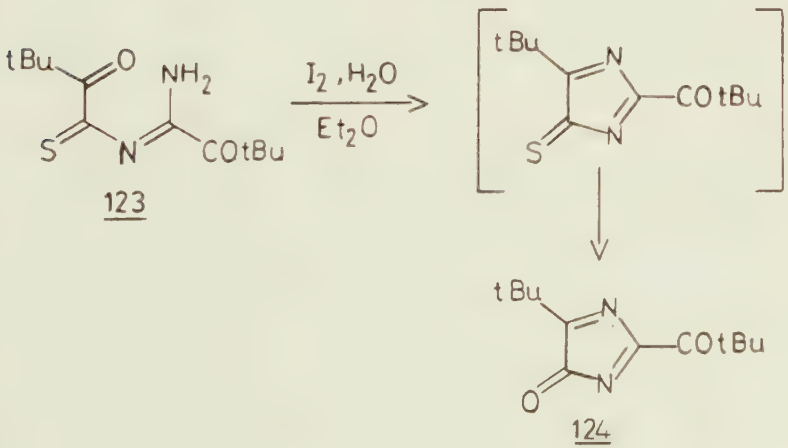
Aus den ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren läßt sich eindeutig ableiten, daß das unsymmetrische Diazacyclopentadienon 121 entstanden ist und nicht etwa sein symmetrisches Isomeres 122.



122

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt durch die zwei Quartetts der Methylprotonen im Integralverhältnis 1:3 die Nichtäquivalenz der beiden Diethylaminogruppen ebenso an wie das ^{13}C-NMR-Spektrum durch acht Signale der Ethyl-Gruppen.

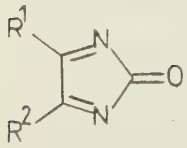
Imidazole des Typs 121 sind bislang mit Ausnahme von 124 nicht bekannt. F.Aissinger und Mitarbeiter[115] erwähnen das Diazacyclopentadienon 124, das aus dem N-Thioacyl-amidin 123 bei der Einwirkung von Iod entstanden sein soll, ohne (mit Ausnahme des Schmelzpunktes und der Elementaranalyse) weitere Daten anzugeben.



123

124

Von der isomeren Verbindung 122 gibt es schon einige Vertreter (allgemeine Formel 125):

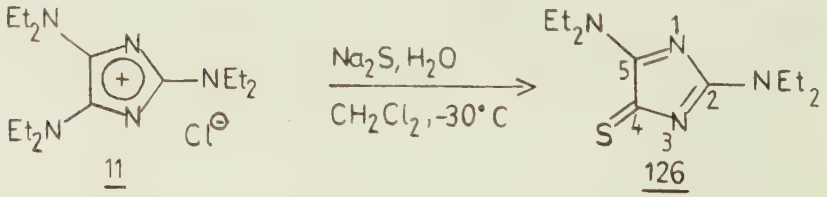


125

R^1	R^2	Lit.
Cl	Cl	116
RHN	Cl	116
Ph	Ph	117-119
p-Br-C_6H_4	p-Br-C_6H_4	118
p-Cl-C_6H_4	Ph	119
F_3C	Cl	120
Cl_3C	Cl	120

4.2. Umsetzung von 11 mit Natriumsulfid

Die Behandlung von 11 mit Natriumsulfid in Wasser/Methylenchlorid nach der in Kapitel 2.4. bereits erwähnten Methode liefert das Thion 126, das in weinroten Quadern kristallisiert (spektroskopische Daten s. Tabelle 25).



11 126

Tabelle 25: Spektroskopische Daten von 126

IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1639 1586 1356 1260	429 (3.83) 374 (4.03,S) 355 (4.28,S) 345 (4.30)	1.30 (t,J=7Hz;12H, N-CH_2-CH_3) 3.72 (m;6H,N-CH_2-CH_3) 4.48 (q,J=7Hz;2H N-CH_2-CH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]

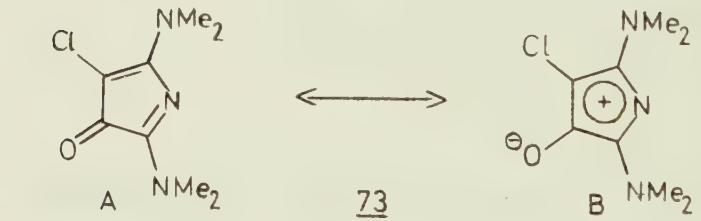
200.45 (C-4), 180.37 (C-2*), 164.20 (C-5), 47.95, 43.50, 43.01 (N-CH_2-CH_3), 14.02, 13.78, 13.63, 12.03 (N-CH_2-CH_3)

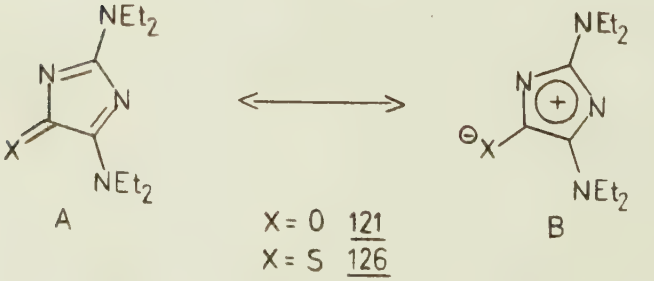
*Die Zuordnung der δ-Werte zu C-2 und C-5 kann vertauscht sein.

Das IR-Spektrum von 126 stimmt im Bereich von 1340-1650 cm^{-1} mit dem von 121 überein. 126 zeigt jedoch eine starke Bande bei 1260 cm^{-1}, die im Spektrum von 121 fehlt und deshalb der C=S-Schwingung zuzuordnen sein dürfte. Bei einer Reihe von Indenthionen des Typs 83 fanden russische Autoren[85] C=S-Banden zwischen 1240 und 1255 cm^{-2}, d.h. in demselben Bereich, wie sie auch bei 126 beobachtet wurden.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 126 dürfte das außerordentlich tiefliegende Signal bei 200.45 ppm dem Thiocarbonyl-C-Atom zuzuordnen sein. Die Signale bei 180.37 und 160.20 ppm entsprechen denen im Spektrum des Ketons 121 bei 180.13 und 160.50 ppm und rühren von C-2/C-5 bzw. C-5/C-2 her. Die Zuordnung zu C-2 oder C-5 ist unsicher; wahrscheinlich ist im Spektrum von 126 das Signal bei δ = 180.37 C-2 zuzuschreiben, das wegen der beiden benachbarten Ringstickstoffatome bei tieferem Feld zu finden sein sollte als das Signal des C-5.

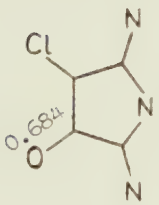
Im Gegensatz zu den Verbindungen 73 und 82, die negative Solvatochromie zeigen, ist in den UV/VIS-Spektren von 121 und 126 bei ersterem nur eine sehr geringe positive, bei letzterem eine sehr kleine negative Solvatochromie zu beobachten. Man müßte daraus schließen, daß der Anteil der polaren Grenzstrukturen 73B bzw. 82B am Grundzustand von 73 bzw. 82 größer ist als der Anteil von 121B bzw. 126B am Grundzustand von 121 bzw. 126.



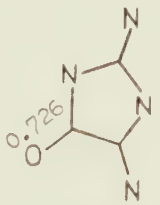


Vergleicht man die IR-Spektren des Azacyclopentadienons 73 und des Diazacyclopentadienons 121 sowie die der entsprechenden Thione 82 und 126 miteinander, so stellt man fest, daß alle vier Verbindungen im Bereich zwischen 1633 und 1643 cm^{-1} eine sehr schwache und zwischen 1571 und 1586 cm^{-1} eine sehr starke Bande aufweisen. Daraus ist zu schließen, daß die Verbindungen 73, 121, 82, und 126 strukturell sehr ähnlich sind. Die Bande bei 1703 cm^{-1}, die man im Falle von 121 findet und die der C=O-Schwingung zuzuordnen ist, fehlt aber bei 73. Es ist anzunehmen, daß sich wegen des großen Anteils der polaren Grenzstruktur 73B am Grundzustand von 73 die C=C-Bande zu kleineren Wellenzahlen verschoben hat und nun mit der Bande bei 1638 oder bei 1571 cm^{-1} (s. Tabelle 13) zusammenfällt. Zudem kann aus HMO-Berechnungen[51] der C-O-Bindungsordnungen von 73 und 121 geschlossen werden, daß bei 73, wegen des kleinen Wertes von 0.684, die Beschreibung des Grundzustands mit der Formel 73B besser getroffen ist als bei 121 mit 121B (s. Abbildung 4).

Abbildung 4: HMO-π-Bindungsordnungen der C-O-Bindungen von 73 und 121



73

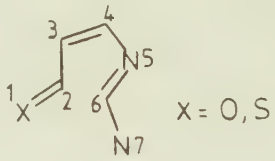


121

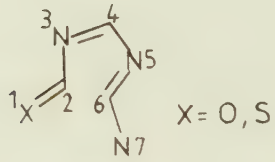
In den UV/VIS-Spektren von 73, 121, 82 und 126 fällt auf, daß die längstwelligen Absorptionsbanden des Azacyclopentadienons 73 und des Thions 82 gegenüber denen der entsprechenden Diazaverbindungen 121 und 126 stark bathochrom verschoben sind (484 und 545 nm gegenüber 346 und 429 nm). Dieser Befund entspricht dem, was man auf Grund der Kuhn'schen Farbentheorie erwartet. 73, 121, 82 und 126 sind Merocyanine. Er-

setzt man bei Sieben-Zentren-Merocyaninen des Typs 127 C-3 durch ein Stickstoffatom, so tritt eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf[30].

73, 82

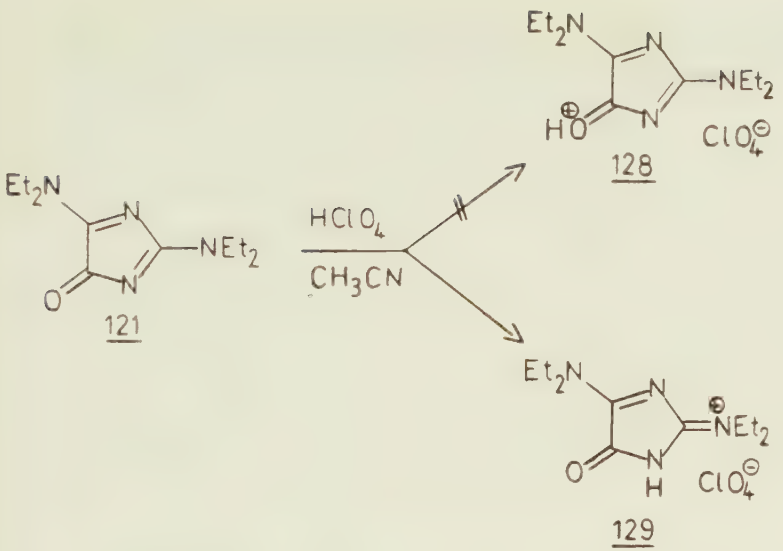


121, 126



4.3. Behandlung des Diazacyclopentadienons 121 mit Perchlorsäure

Wie in Kapitel 4.2. ausgeführt, ist die cyclische Delokalisierung der π-Elektronen beim Diazacyclopentadienon 121 schwächer ausgeprägt als beim Azacyclopentadienon 73. Es stellte sich deshalb die Frage, ob Alkylierungsmittel 121 ebenfalls am Sauerstoff angreifen oder ob der Amidin-Charakter von 121 zum Durchbruch kommt und eine N-Alkylierung stattfindet. Die Umsetzungen mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat und Methyliodid ergaben nur ölige Produkte, die keine Aussage erlaubten. Anders war der Fall bei der Protonierung. Behandelt man 121 in Acetonitril mit 70 proz. Perchlorsäure, so lassen sich nach Verdünnung mit Methylenchlorid und Waschen mit Wasser farblose längliche Rhomboeder isolieren.



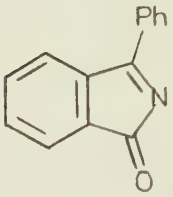
Die spektroskopischen Daten, besonders das IR-Spektrum (s. Tabelle 26), zeigen an, daß sich nicht 128, sondern 129 gebildet hat.

Tabelle 26: Spektroskopische Daten des Perchlorats 129

IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV (CH_3CN) λ_{max}[nm](lgε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3/CH_3CN$) δ [ppm]
1791 1784 1697 1622 1115	335 (4.13) 263 (4.00)	1.35 (t,J=7Hz;12H, N-CH_2-CH_3) 3.83 (m;8H,N-CH_2-CH_3) 9.39 (s;1H,N-H)

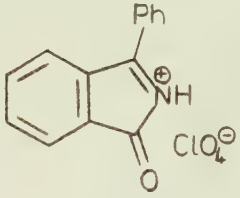
Auffallend im IR-Spektrum von 129 ist die C=O-Bande bei 1784 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1791 cm^{-1}, die im Vergleich zur entsprechenden Bande von 121 stark zu größeren Wellenzahlen verschoben ist (vgl. Tabelle 24). Es kann demzufolge keine Protonierung am Sauerstoff stattgefunden haben.

Vor einigen Jahren synthetisierten Bartfeld und Flitsch[121] Salze von Isoindolinonen 131 und verglichen die IR-Spektren mit denen der entsprechenden neutralen Verbindungen 130.



130

$\nu_{(C=O)} = 1750, 1715\ cm^{-1}$



131

$\nu_{(C=O)} = 1790\ cm^{-1}$

Sie stellten ebenfalls fest, daß die C=O-Bande von 130 gegenüber der des Salzes 131 zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die Perchloratbande von 129 bei 1115 cm^{-1} zeigt eine ungewöhnlich aufgespaltene Bandenform, demzufolge die Umgebung des Perchloratanions im festen Salz 129 unsymmetrisch sein muß[122]. Dies wird auch durch eine Röntgenstrukturanalyse* bestätigt. Ein in Methylenchlorid aufgenommenes IR-Spektrum zeigt dagegen die übliche breite unstrukturierte Perchloratbande.

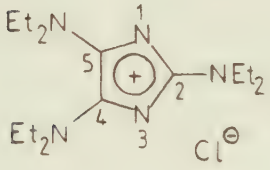
4.4. Röntgenstrukturuntersuchungen von 126 und 129

In der Einleitung ist ausgeführt worden, daß Aza- und Diazacyclopentadienylium-Salze den antiaromatischen Verbindungen zuzurechnen sind. Auch wenn gegenüber dem Cyclopentadienylium-

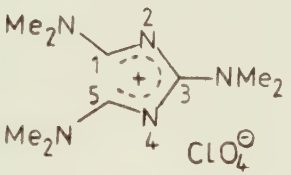
---

* Herrn Prof.Dr.H.Nöth und Herrn Dr.R.Staudigl danke ich an dieser Stelle herzlich für die Anfertigung und Auswertung der Röntgenspektren.

Kation (3), in 39 und 11 durch die Ring-N-Atome und die Aminogruppen eine Stabilisierung eingetreten ist, so ist doch fraglich, ob in diesen Salzen eine vollkommene Delokalisierung der positiven Ladung auf alle Zentren gegeben ist. K.Bichlmayer hatte schon darauf aufmerksam gemacht, daß 11 bei größeren Wellenlängen absorbiert als 132[27]. C-1 und C-5 im HOMO von 132 zeigen ebenso eine anti-



11



132

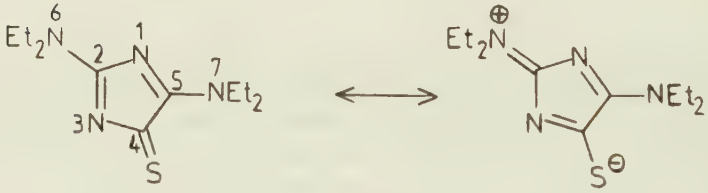
bindende Wechselwirkung wie C-4 und C-5 im HOMO von 11. Man darf daher vermuten, daß die C-4/C-5-Bindung in 11 besonders lang ist und eventuell schon den Charakter einer Einfachbindung besitzt.

Auch bei 121 und 126 stellt sich, zieht man die polaren Grenzstrukturen in Betracht, die Frage nach der Art der C-4/C-5-Bindung. Die aus den IR- und NMR-Spektren hervorgehende Polarisierung von 121 und 126 müßte sich in einem großen C=O- und C=S-Bindungsabstand äußern. Von dem Diazacyclopentadienthion 126 und dem Hydroperchlorat 129 des Diazacyclopentadienons 121 wurden deshalb Röntgenstrukturanalysen angefertigt. (Von 121 ließen sich keine für die Messungen geeigneten Kristalle erhalten.) In Abbildung 5 und 6 sind die ORTEP-Plots von 126 und 129 wiedergegeben.

2.5-Bis-(diethylamino)-1.3-diazacyclopentadienthion-4 (126):

Das Ringgerüst N1-C2-N3-C4-C5 ist fast planar; auch die Atome N6, N7 und S liegen in dieser Ebene (maximale Abweichung

4.23 pm). Der C4-C5-Abstand (153.9 pm; s. Tabelle 27) ist tatsächlich, wie schon einleitend erwähnt, im Vergleich zu einer CC-Einfachbindung zwischen zwei sp^2-hybridisierten C-Atomen (144 pm[123]) ungewöhnlich lang und entspricht dem Bindungsabstand zwischen sp^3-C-Atomen (154.1 pm[123]). Den semicyclischen C2-N6 und C5-N7-Bindungen (131.8 und 132.3 pm) kommt Doppelbindungscharakter zu (vgl. Pyridin, C-N: 135.2 pm[123]). Dies spricht für eine polare Struktur von 126 mit negativer Partialladung am S-Atom und positiver Partialladung im 5-Ring-Teil, wobei N6 und N7 den Hauptteil der positiven Ladung tragen. Im Ring sind die Bindungen C5-N1 (132.8 pm) und C4-N3 (133.8 pm) kürzer als C2-N3 (136.4 pm). Deshalb läßt sich der Grundzustand von 126 am besten folgendermaßen beschreiben:



126

Der C=S-Bindungsabstand (165.8 pm) liegt im Bereich der für Thioamide typischen Werte (C=S: ca. 165 - 170 pm[124]) und ist im Vergleich zu einer CS-Doppelbindung (160 pm[125]) etwas verlängert.

Tabelle 27: Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [Grad] von 126 (Standardabweichungen in Klammern).

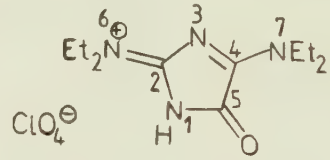
S-C4	165.8 (3)	S-C4-N3	125.3 (2)
C4-C5	153.9 (4)	S-C4-C5	129.1 (2)
C4-N3	133.8 (3)	C5-C4-N3	105.6 (2)
N3-C2	136.4 (3)	C2-N3-C4	105.1 (2)
C2-N6	131.8 (3)	N3-C2-N6	121.8 (2)
C2-N1	137.4 (3)	N3-C2-N1	117.2 (2)
N1-C5	132.8 (3)	N6-C2-N1	121.0 (2)
C5-N7	132.3 (3)	C5-N1-C2	102.9 (2)
N6-C61	148.3 (4)	N1-C5-C4	109.2 (2)
C61-C62	149.6 (7)	N7-C5-N1	121.7 (2)
N6-C63	147.4 (4)	N7-C5-C4	129.1 (2)
C63-C64	149.4 (6)	C2-N6-C61	120.8 (2)
N7-C73	148.1 (4)	C2-N6-C63	121.2 (2)
N7-C71	147.2 (4)	C61-N6-C63	118.0 (2)
C73-C74	151.4 (6)	N6-C61-C62	112.2 (3)
C71-C72	149.6 (5)	N6-C63-C64	111.6 (3)
		C5-N7-C71	125.5 (2)
		C5-N7-C73	118.3 (2)
		C71-N7-C73	116.2 (2)
		N7-C71-C72	112.6 (3)
		N7-C73-C74	112.4 (3)

Die C-H-Bindungsabstände liegen zwischen 88.8 (36) und 108.5 (50) pm.

N.N-Diethyl-(4-diethylamino-5-oxo-imidazolin-2-iminium)-perchlorat (129):

Die Atome N1, C2, N3, C4 und C5 liegen in einer Ebene (maximale Abweichung 1.7 pm). Dagegen weichen die Atome N6, N7 und O etwas von dieser Ebene ab (maximal 8.1 pm). Wie in 126 ist der C4-C5-Abstand auffallend groß (152.7 pm; s. Tabelle 28). Die semicyclischen Bindungen C2-N6 (129.5 pm) und C4-N7 (132.3 pm) zeigen wie bei 126 Doppelbindungs-

charakter. Die positive Ladung sollte demnach über das N6-C2-N3-N7-System verteilt sein. Aus dem kurzen C4-N3-Abstand (133.1 pm) im Ring und der kürzeren der beiden semicyclischen Bindungen C2-N6 ist zu schließen, daß sich die positive Ladung hauptsächlich am N6 befindet, wie es die nachstehende Formel andeutet:



129

Der C=O-Bindungsabstand (119.7 pm) ist, verglichen mit den C=O-Bindungslängen von Amiden (C=O: ca. 124 pm[126]), sehr kurz. Dies erklärt, daß im IR-Spektrum von 129 (s. Kapitel 4.3.) die C=O-Bande (1785 cm^{-1}) bei großen Wellenzahlen liegt. Die unterschiedlichen Cl-O-Bindungslängen des Perchlorations (s.Tabelle 28) bestätigen ebenfalls den aus dem IR-Spektrum (KBr) gezogenen Schluß (die aufgespaltene Perchloratbande deutete auf ein unsymmetrisches ClO_4-Anion hin).

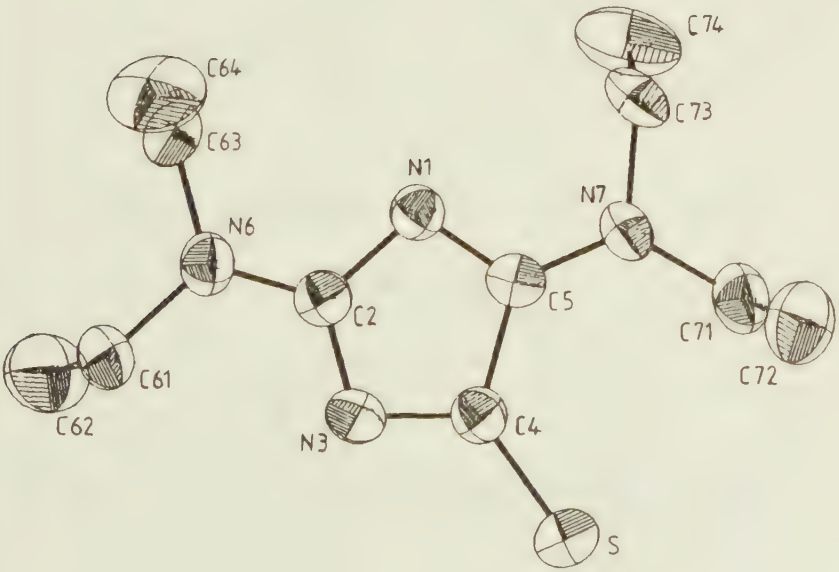
Tabelle 28: Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [Grad] von 129 (Standardabweichungen in Klammern).

C4-C5	152.7 (7)	N1-C5-O	127.0 (5)
C5-O	119.7 (6)	N1-C5-C4	101.7 (4)
C5-N1	137.9 (6)	C4-C5-O	131.2 (5)
N1-C2	139.0 (6)	C5-N1-C2	108.7 (4)
N1-H	86 (5)	H-N1-C2	128 (3)
C2-N3	136.3 (6)	C5-N1-H	119 (3)
C2-N6	129.5 (6)	N6-C2-N3	123.6 (4)
N3-C4	133.1 (6)	N6-C2-N1	123.7 (4)
C4-N7	132.3 (6)	N3-C2-N6	112.8 (4)
N7-C71	147.5 (6)	C2-N3-C4	105.4 (4)
N7-C73	148.6 (6)	N3-C4-N7	123.2 (4)
C71-C72	150.3 (8)	N3-C4-C5	111.2 (4)
C73-C74	151.0 (8)	N7-C4-C5	125.6 (4)
N6-C61	148.3 (6)	C4-N7-C71	118.6 (4)

N6-C63	147.4 (6)	C4-N7-C73	121.9 (4)
C61-C62	151.9 (9)	C71-N7-C73	119.5 (4)
C63-C64	149.9 (9)	N7-C71-C72	111.4 (4)
C1-O1	133.8 (6)	N7-C73-C74	111.2 (4)
C1-O2	136.7 (6)	C2-N6-C61	118.9 (4)
C1-O3	139.9 (6)	C2-N6-C63	123.1 (4)
C1-O4	135.0 (6)	C61-N6-C63	118.0 (4)
		N6-C61-C62	110.3 (4)
		N6-C63-C64	111.3 (5)

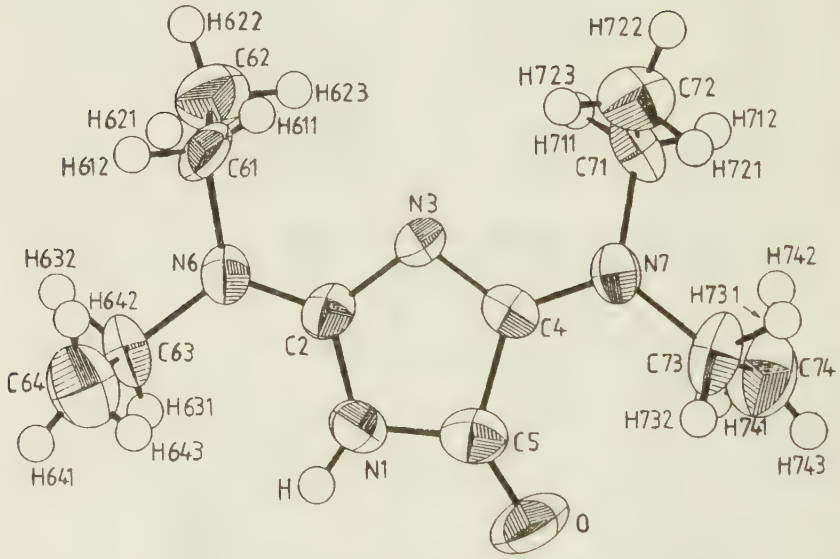
Die C-H-Bindungsabstände liegen zwischen 84.8 (46) und 116 (47) pm (Ausnahme C74-H742 = 125 pm).

Abbildung 5: ORTEP-Plot von 126*



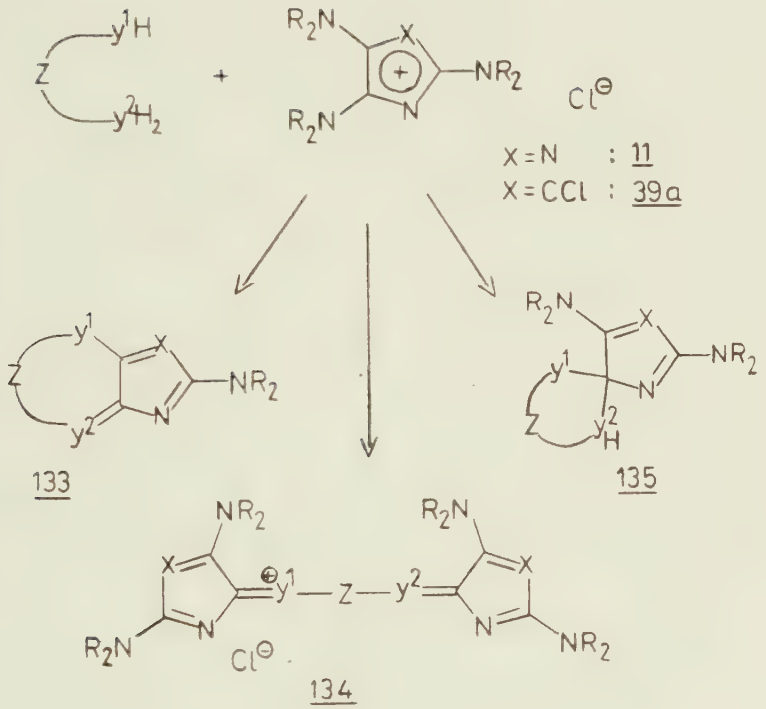
* Die H-Atome sind weggelassen.

Abbildung 6: ORTEP-Plot von 129



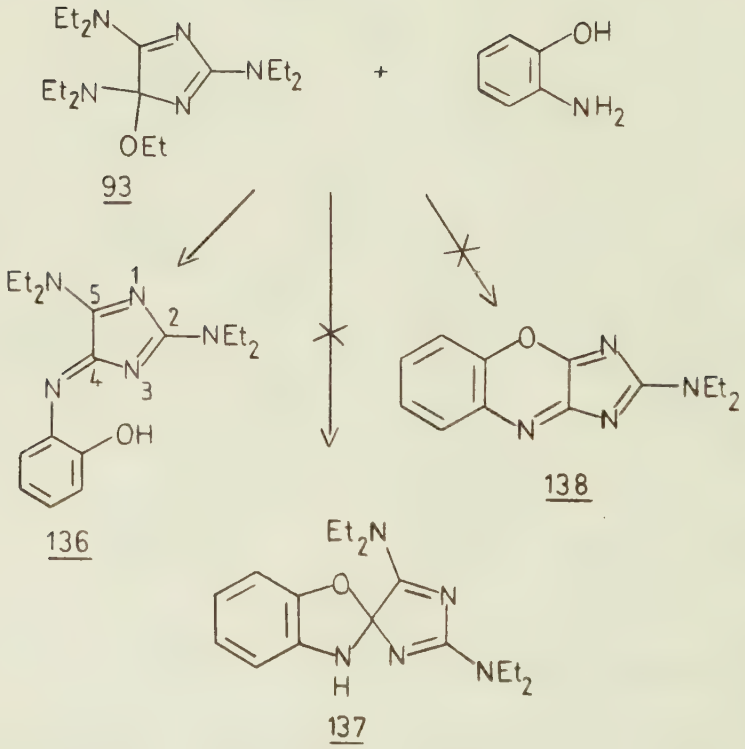
4.5. Reaktionen von 93 mit bifunktionellen Nucleophilen

Bei den bisher beschriebenen Umsetzungen des Azacyclopentadienylium-Salzes 39a und des Diazacyclopentadienyliumchlorids 11 sowie des O.N-Acetals 93 waren stets monofunktionelle Nucleophile verwendet worden. Die Verbindungen 39a, 11 und 93 bieten sich aber auch für Umsetzungen mit bifunktionellen Nucleophilen an. Es könnten dabei die Spiroverbindungen 135, die Bicyclen 133 oder die offenkettigen Verbindungen 134 entstehen.



4.5.1. Umsetzung von 93 mit o-Aminophenol

Erhitzt man das Acetal 93 ohne Lösungsmittel einige Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluß mit o-Aminophenol auf



$130^{o}C$, so erhält man ein orangegelbes Pulver, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum (s. Tabelle 29) noch zwei Diethylaminogruppen ausweist. Deshalb und auch wegen der Werte der Elementaranalyse kann die Verbindung 138 nicht entstanden sein.

Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 136

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
2975 2930 2865 1625 1560	401 (4.08) 309 (4.22)	1.27 (m;12H, N-CH_2-CH_3) 3.57 (m;6H, N-CH_2-CH_3) 4.20 (q,J=7Hz;2H, N-CH_2-CH_3) 6.48-7.25 (m;5H, Ar-H)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm] 172.34 (C-2), 167.80 (C-4), 155.53 (C-5), 150.20 (C_{Ar}-OH), 135.24 (C_{Ar}-N=), 130.39, 127.49, 119.67 119.49 (C_{Ar})		

Auf Grund der IR- , UV/VIS- und ^{1}H-NMR-Daten läßt sich nicht eindeutig zwischen den Strukturen 136 und 137 unterscheiden. Mit Hilfe des ^{13}C-NMR-Spektrums kann jedoch eine Aussage gemacht werden: Läge die Spiroverbindung 137 vor, so müßte ähnlich wie bei 93 zwischen 80 und 110 ppm das Signal des sp^3-hybridisierten C-Atoms zu sehen sein[27]. Da dies aber nicht der Fall ist, kommt für das Produkt nur die Struktur 136 in Frage.

4.5.2. Umsetzung von 93 mit Thioharnstoff

Durch Erhitzen von 93 mit Thioharnstoff erhält man 139 als gelbes Pulver in 92% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 30).

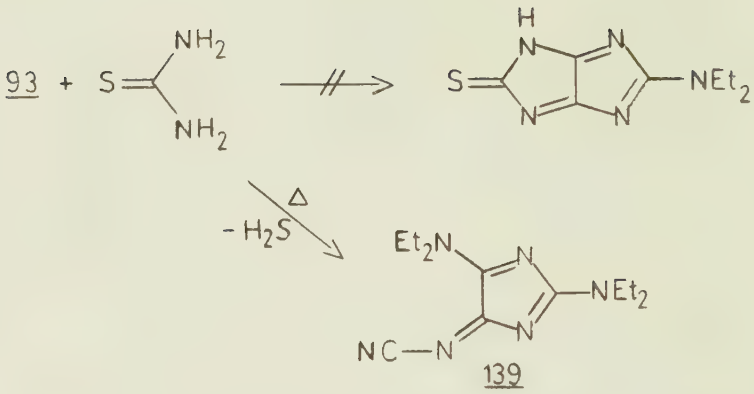


Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 139

IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
2975 2930 2875 2175 1619 1554	386 (3.88) 324 (4.38)	1.27 (t,J=7Hz;12H, $N-CH_2-\underline{CH}_3$) 3.73 (m;6H,$N-\underline{CH}_2-CH_3$) 4.05 (q,J=7Hz;2H, $N-\underline{CH}_2-CH_3$)

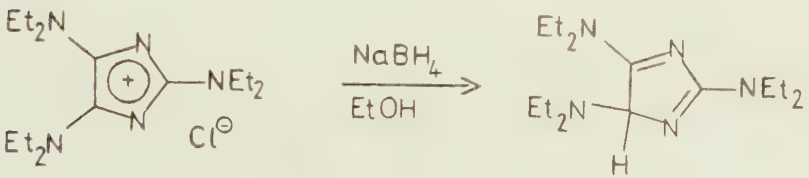
Die Elementaranalyse und die CN-Bande (2175 cm^{-1}) im IR-Spektrum sprechen für die Struktur 139.

5. Synthese von 4H-Imidazolen

Die bisherigen Untersuchungen haben erwiesen[27], daß das Dehydroimidazoliumsalz 11 mit Nucleophilen primär am C-4 reagiert. Meist wird dabei die Diethylaminogruppe durch das Nucleophil verdrängt und es resultieren Derivate von Diazacyclopentadienonen oder Diazafulvenen, z.B. 100. K.Bichlmayer ist es aber auch gelungen, ein Additionsprodukt, das O.N-Acetal 93, zu fassen[27]. Der Ausbau dieses Reaktionswegs sollte generell zu 4H-Imidazolen führen, die wieder Ausgangsprodukte für neue Imidazolderivate sein könnten.

5.1. Reduktion von 11 mit Natriumborhydrid

K.Bichlmayer erwähnte in seiner Dissertation[27], daß das Dehydroimidazolium-Salz 11 mit Natriumborhydrid reagiert. Das ölige Produkt wurde jedoch nicht charakterisiert. Gibt man das Salz 11 portionsweise zu einer Suspension von Natriumboranat in Ethanol und beläßt die Aufschlämmung noch 24 Stunden bei Raumtemperatur, so wird ein farbloses Öl in 60% Ausbeute isoliert, das sich rasch violett verfärbt. Selbst im Kühlschrank und unter Stickstoff ist es nur wenige Tage lang haltbar. Die spektroskopischen Daten (s. Tabelle 31) lassen auf das 4H-Imidazol 140 schließen.



11 140

Im Einklang mit der Struktur 140 stehen die IR- und UV/VIS-Spektren, die eine große Ähnlichkeit mit denen des O.N-Acetals 93 zeigen. (93: IR (fl) ν = 2970, 2930, 2870, 1600 cm^{-1}; UV ($CHCl_3$, λ [nm](lg ε) = 245 (4.28)[27]).

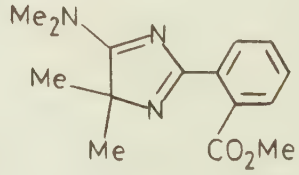
Tabelle 31: Spektroskopische Daten des 4H-Imidazols 140

IR (fl) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
2965 2930 2865 1598	364 (2.40,S) 243 (4.28)	1.17 (m;18H,N-CH_2-CH_3) 2.50 (q,J=7Hz;4H, N-CH_2-CH_3) 3.48 (m;8H,N-CH_2-CH_3) 5.17 (s;1H,4-H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$); δ [ppm]

181.07 (s;C-2), 169.98 (s;C-5), 85.63 (d;C-4), 43.83, 43.04, 42.47, 41.02 (N-CH_2-CH_3), 13.96, 13.75, 12.03 (N-CH_2-CH_3)

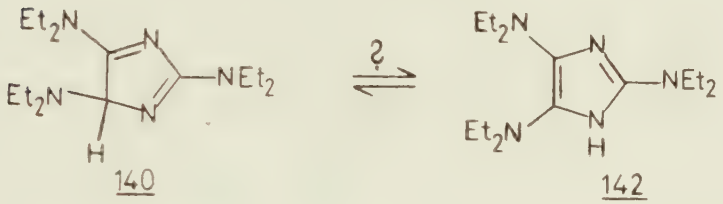
Besonders wertvoll für die Strukturbestimmung ist das ^{13}C-NMR-Spektrum. Das Signal des sp^3-hybridisierten C-4-Atoms bei 85.63 ppm ist infolge einer direkten ^{13}C-^{1}H-Kopplung ein Dublett. Mit diesem Ergebnis läßt sich auch das Signal des sp^3-hybridisierten C-Atoms des O.N-Acetals 93[27] (115.9 ppm) und das des 5-Dimethylamino-4.4-dimethyl-4H-imidazols 141[127] (73.9 ppm)in Einklang bringen. Die Struktur von 140 steht damit eindeutig fest.



141

140 ist der erste Vertreter eines tautomeriefähigen 4H-Imidazols. Weder durch Erwärmen noch durch Behandlung mit Basen konnte das 1H-Imidazol 142 erhalten werden. Nach Zugabe von Natriumethanolat in Ethanol wird nach einigen

Tagen 140 unverändert zurückgewonnen. Erst nach 1 bis 2 Wochen zeigt sich eine Änderung. Es läßt sich jedoch als Hauptprodukt nur das Diazacyclopentadienon 121 isolieren.



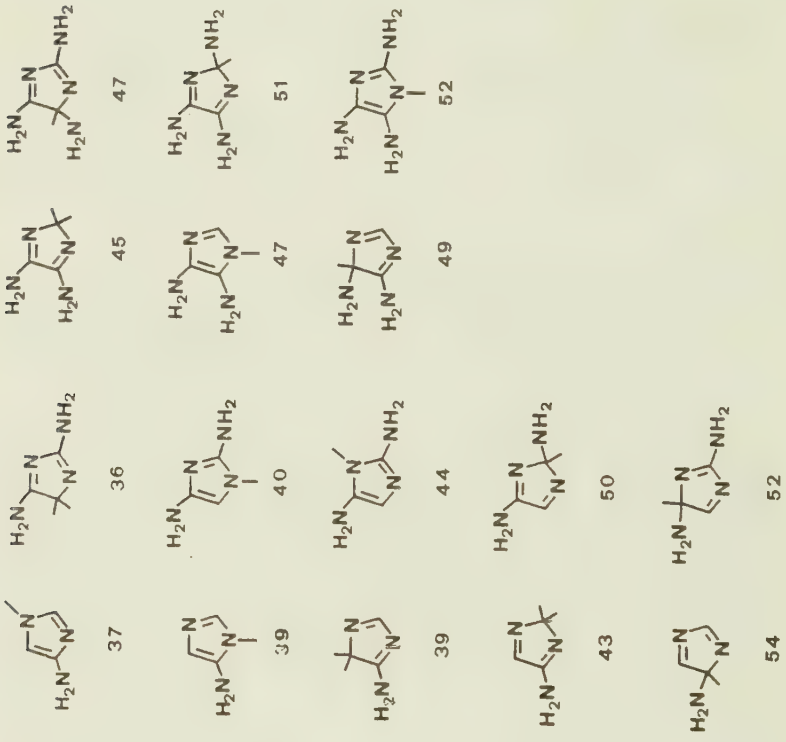
140 ⇌ 142

Daß das 4-H-Atom noch eine gewisse Mobilität besitzt, zeigt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum. Nach 24stdg. Stehenlassen in Deuterochloroform beobachtet man eine Abnahme der Intensität des 4-H-Signals bei 5.17 ppm und eine Zunahme des Chloroform-Peaks. Ein H/D-Austausch ist also möglich.

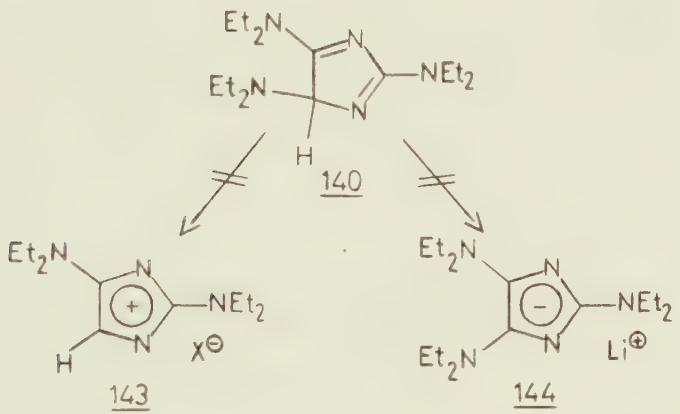
Die erstaunliche Tatsache, daß das 4H-Imidazol 140 nicht oder auf jeden Fall nicht in merklichem Ausmaß in das 1H-Isomere 142 übergeht, findet eine Deutung in den nach dem MNDO-Verfahren[128] berechneten Bildungswärme von Imidazolen und Aminoimidazolen[51] (s. Tabelle 32; je kleiner die bei allen Verbindungen endotherme Bildungswärme ausfällt, umso stabiler und energieärmer ist das System). Man erkennt aus Tabelle 32, daß beim Imidazol und den Aminoimidazolen die NH-Form die stabilste ist. Das Bild ändert sich jedoch, wenn zwei oder drei Aminogruppen eingeführt werden. Beim Triaminoimidazol ist das 4H-Isomere das energieärmste System, das NH-Isomere dagegen bedeutend energiereicher und die ungünstigste aller drei Formen. 2H- und 4H-Imidazole sind nach diesen Rechnungen dann begünstigt, wenn sich zwei Amidin-Teilstrukturen ausbilden können.

In der Literatur[43] ist bereits das Triaminoimidazol 31 erwähnt, das als Monohydrat isoliert wurde. Es zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Abspaltung von Ammoniak. Die Autoren gehen jedoch nicht näher auf die Strukturfrage ein.

Tabelle 32: Nach MNDO berechnete endotherme Bildungswärmen H_f (kcal/mol)[51]



Alle Versuche, aus 140 mit Säurehalogeniden (z.B. Acetylbromid), Trimethylsilyliodid oder Tetrafluoroborsäure das neue Dehydroimidazoliumsalz 143 herzustellen, scheiterten.

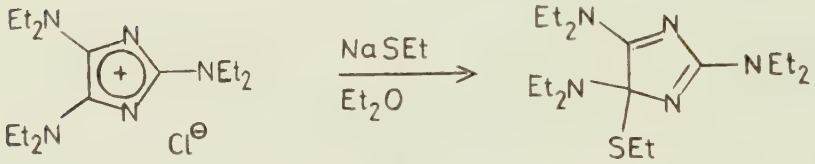


Es gelang auch nicht, aus 140 mit Butyllithium das Salz 144 zu gewinnen.

5.2. Synthese des S.N-Acetals 145

K.Bichlmayer hat, wie bereits schon erwähnt, aus 11 und Natriumethanolat das O.N-Acetal 93 hergestellt[27]. Der Angriff des Nucleophils fand am C-4 von 11 statt. Ethanolat zählt aber zu den "harten" Nucleophilen. Man könnte sich fragen, wenn man das "Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen" (HSAB-Konzept)[129] zugrunde legt, wie weiche Nucleophile wie zum Beispiel Mercaptide mit 11 reagieren. Behandelt man 11 mit Natriumethanthiolat in Ether, so erhält man das S.N-Acetal 145 in 67% Ausbeute, das das Schwefelanaloge von 93 darstellt (spektroskopische Daten s. Tabelle 33). Das gelbliche Öl ist ebenso wie 93 sehr

feuchtigkeitsempfindlich und selbst unter Stickstoff im Kühlschrank nur begrenzte Zeit haltbar.



11 145

Tabelle 33: Spektroskopische Daten von 145

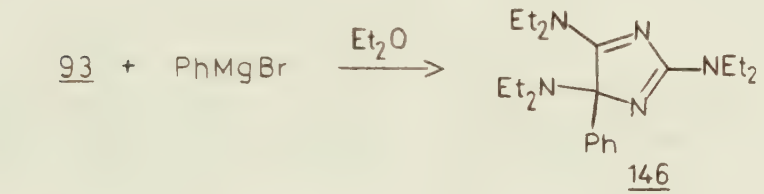
IR (fl) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
2970 2935 2870 1593	348 (3.18) 284 (4.02) 251 (4.21)	1.08 (t,J=7Hz;21H, N-CH_2-CH_3 u. S-CH_2-CH_3) 2.17 (q,J=7Hz;2H, S-CH_2-CH_3) 3.47 (m;12H,N-CH_2-CH_3)

Das IR-Spektrum von 145 zeigt erwartungsgemäß dieselben Banden wie 93 (IR (fl), s.S. 85).

5.3. Reaktion von 93 mit Phenylmagnesiumbromid

Der Versuch, Grignard-Verbindungen in Ether mit dem Diazacyclopentadienyliumchlorid 11 zur Reaktion zu bringen, scheitert an der schlechten Löslichkeit von 11. Stets setzt sich ein klebriges Produkt ab, das viel unveränderte Ausgangsverbindung mit einschließt und sehr schlecht abzutrennen ist. Deshalb ist es zweckmäßig, das etherlösliche O.N-Acetal 93 einzusetzen.

Die Umsetzung von 93 mit Phenylmagnesiumbromid verläuft analog der von 11 mit Natriumboranat oder mit Natriumthiolat, d.h. der Angriff findet am C-4 statt und es entsteht 146 (spektroskopische Daten s. Tabelle 34).



146

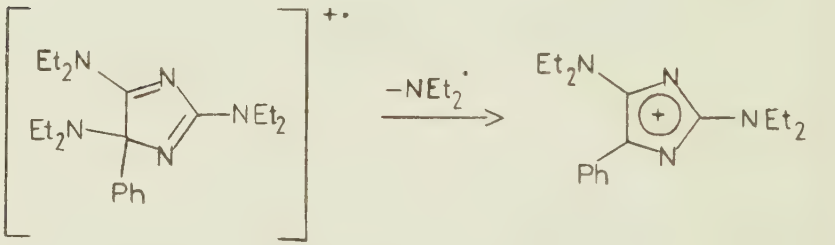
Das 4H-Imidazol 146 läßt sich durch Destillation als gelbliches Öl gewinnen und unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahren. Es ist bisher nicht gelungen, 146 vollkommen von Verunreinigungen zu befreien.

Tabelle 34: Spektroskopische Daten von 146

IR ($CHCl_3$) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
2965 2930 2870 1593 1574	352 (2.81,S) 285 (4.15) 247 (4.59)	1.20 (m;18H,N-CH_2-CH_3) 2.75 (q,J=7Hz;4H, 4-N-CH_2-CH_3) 3.02-4.58 (m;8H, N-CH_2-CH_3) 7.27 (m;5H,Ar-H)

Im IR-Spektrum von 146 findet sich eine sehr starke Bande bei 1593 cm^{-1}, die im selben Bereich liegt wie die bei dem mit 146 vergleichbaren 4H-Imidazol 140 (1598 cm^{-1}). Auch die Absorptionsmaxima von 146 und 140 (s. Tabelle 31) sind sich ähnlich. Die Bande bei 285 nm fehlt allerdings bei 140.

Im Massenspektrum von 146 zeigt sich der Molekül-Ionenpeak bei m/e = 357. Das intensivste Signal liegt bei m/e = 285 und könnte dem Diazacyclopentadienylium-kation 147 zugeschrieben werden, das nach Abspaltung eines Diethylamin-Fragments aus 146 entsteht.



146 m/e = 357 147 m/e = 285

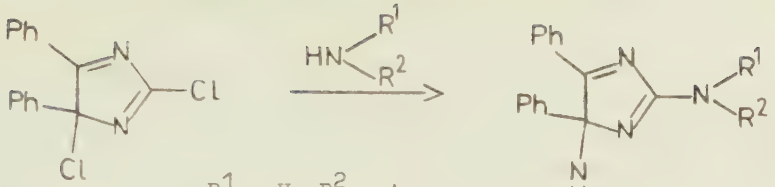
Das ist ein Hinweis darauf, daß zwei Aminogruppen ausreichen, um ein Dehydroimidazoliumkation zu stabilisieren. Versuche, mit Acetylchlorid, Acetylbromid oder Trimethylsilyliodid aus 146 ein Salz mit dem Kation 147 zu erzeugen, verliefen allerdings bisher ohne Erfolg.

5.4. Versuche zur Synthese neuer Diazacyclopentadienylium-Salze

Der Gedanke, aus 4H-Imidazolen, die eine abspaltbare Gruppe am C-4 tragen, neue Diazacyclopentadienylium-Kationen zu synthetisieren, wurde schon im vorangegangenen Kapitel angedeutet. Es ist schon lange bekannt, daß aus Aminalen durch Umsetzung mit Säurechloriden oder Trimethylsilyliodid[130] Iminium-Salze zugänglich sind[131-133].

5.4.1. Herstellung der 4H-Imidazole 35b und 35c

Büchel und Erdmann stellten aus 2.4-Dichlor-4.5-diphenyl-4H-imidazol (148) und Anilinen 4H-Imidazole des Typs 35a her[44].



a: R^1 = H, R^2 = Ar
b: R^1 = R^2 = Me
c: R^1 = R^2 = Et

148 35

148 reagiert auch mit sekundären Aminen. Die Umsetzung erfolgt am besten in Methylenchlorid mit den wäßrigen Lösungen der Amine. Durch Destillation oder Säulenchromatographie an Kieselgel lassen sich die 4H-Imidazole 35b und 35c gewinnen (spektroskopische Daten s. Tabelle 35).

Tabelle 35: Spektroskopische Daten der 4H-Imidazole 35b und 35c

	IR (CCl_4) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
35b	1633	356 (3.03,S) 268 (4.21)	2.32 (s;6H,4-NCH_3) 3.32 (s;6H,2-NCH_3) 7.30 (m;8H,Ar-H) 8.28 (m;2H,Ar-H)
35c	1627	361 (3.03,S) 268 (4.19)	1.08 (t,J=7Hz;6H, 4-N-CH_2-CH_3) 1.28 (t,J=7Hz;6H, 2-N-CH_2-CH_3) 2.74 (q,J=7Hz;2H, 4-N-CH_2-CH_3) 2.78 (q,J=7Hz;2H, 4-N-CH_2-CH_3) 3.70 (q,J=7Hz;4H 2-N-CH_2-CH_3) 7.27 (m;8H,Ar-H) 8.28 (m;2H,Ar-H)

Die UV/VIS-Spektren entsprechen dem Spektrum des 4H-Imidazols 140 (s. Tabelle 31).

5.4.2. Umsetzungen von 35 mit Säurechloriden

Wie einleitend ausgeführt, sollten aus 35b und 35c mit Acetylbromid oder Trimethylsilyliodid in Ether die Salze 149 entstehen. Stattdessen resultierte aber aus 35b das Salz 150 (spektroskopische Daten s. Tabelle 36).

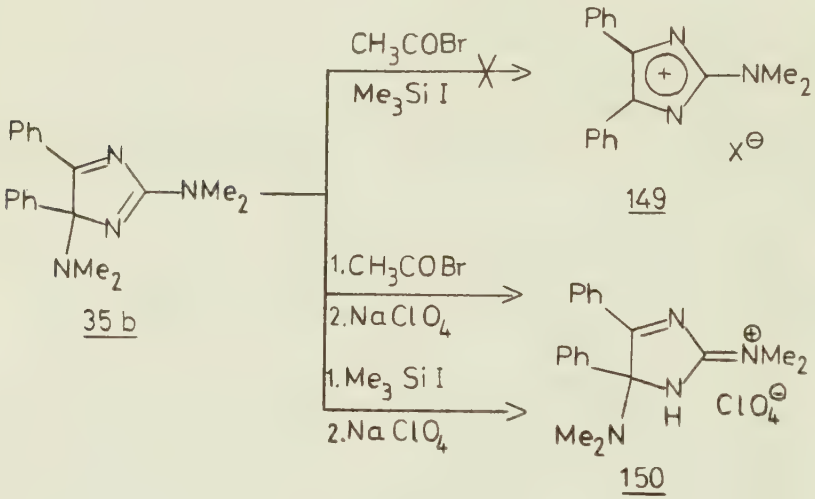


Tabelle 36: Spektroskopische Daten von 150

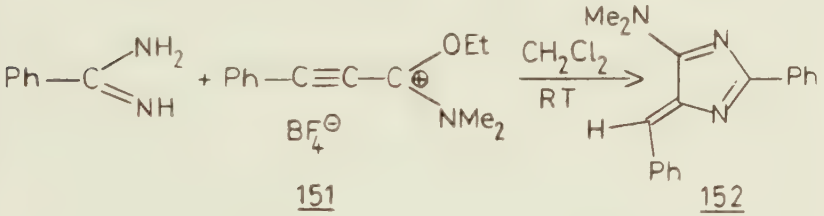
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max}[nm](lgε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1698 1112	294 (4.30)	2.47 (s;6H,5-NCH_3) 3.63 (s;6H,2-NCH_3) 7.17-7.70 (m;9H,Ar-H) 8.45 (dd,J_1=8Hz,J_2= 2Hz;2H,Ar-H)

Entweder haben (bei den kleinen Ansätzen nur schwer zu vermeidende) Spuren von Wasser diese Reaktion bewirkt oder aus Acetylbromid wurde durch das Amin 35b Bromwasserstoff abgespalten.

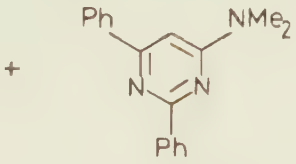
6. Herstellung von Diazafulvenen

6.1. Literaturübersicht

Die bisher aus 11 bzw. 93 mit CH-aciden Verbindungen synthetisierten Fulvene[27] sind "umgepolte" Fulvene mit negativer Partialladung am exocyclischen Kohlenstoffatom und positiver im Ring (s. Kapitel 3.1., Verbindung 100). Es ist in der Literatur noch ein anderes 1.3-Diazafulven dieses Typs, nämlich 152 erwähnt, das allerdings keinen Akzeptorsubstituenten am C-6 trägt. Nach Viehe[134] entsteht es aus Benzamidin und dem Salz 151 neben dem Pyrimidin 153.

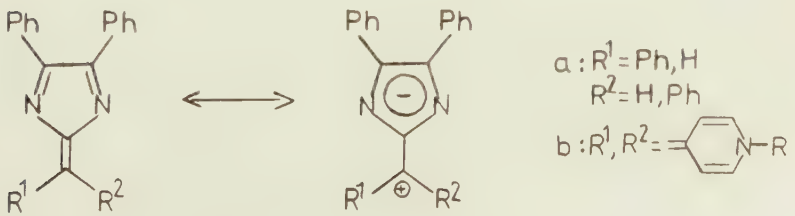


151 152



153

Dem normalen Fulventyp entsprechen die 1.4-Diazafulvene 154[135-138].



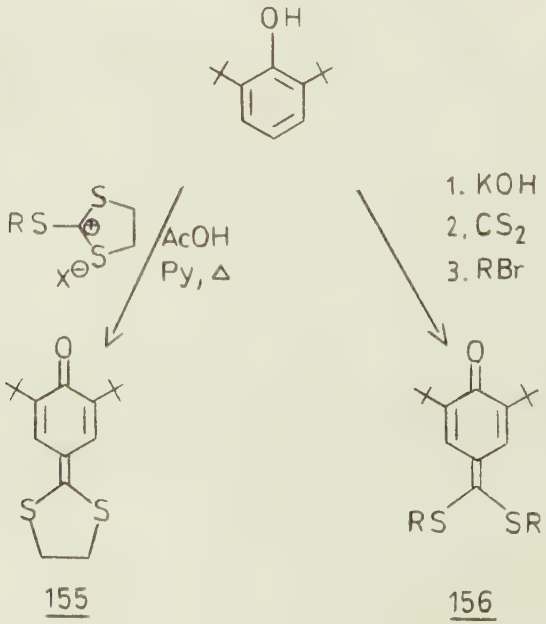
154

Die Polarisierung der "normalen Fulvene wird auf die Tendenz zur Ausbildung des aromatischen Sextetts im Fünfring zurückzuführen[74]. Bei 154 ist die Tendenz durch den ladungsstabilisierenden Effekt der beiden Stickstoffatome noch verstärkt.

Im Falle der umgepolten Fulvene 100, 105 und 106 kann man sich fragen, ob die Polarisierung im Sinne der Grenzstruktur B überwiegend auf den Einfluß der Akzeptorreste am C-6 oder auf den der Dialkylaminogruppen zurückgeht. Um diese Frage beantworten zu können, wurde versucht, Fulvene mit Substituenten am C-6 herzustellen, die entweder keine oder anders geartete Akzeptoreigenschaften haben.

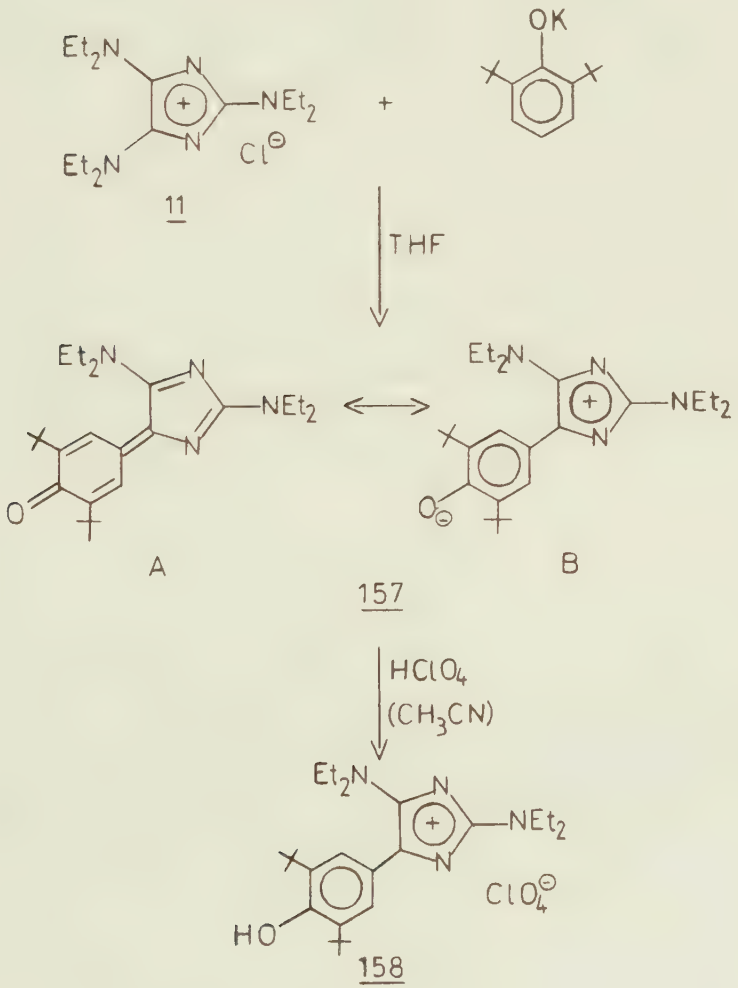
6.2. Umsetzung von 11 mit 2.6-Di-tert-butyl-phenol

Bei der Umsetzung von 11 mit Phenolen sollte man Fulvene wie z.B. 157 erhalten, die Vinyloge von 100 darstellen. Es wurde 2.6-Di-tert-butyl-phenol verwendet, das selektiver reagiert als Phenol und sich schon verschiedentlich z.B. bei der Synthese der Chinonmethide 155 und 156 bewährt hat[139,140].

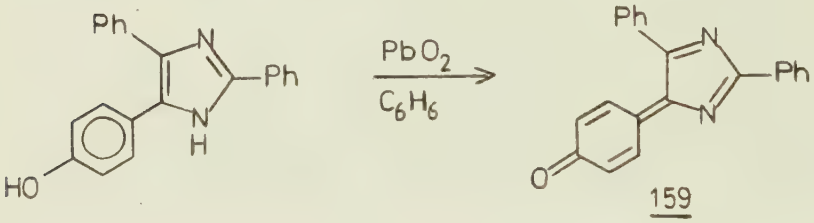


155 156

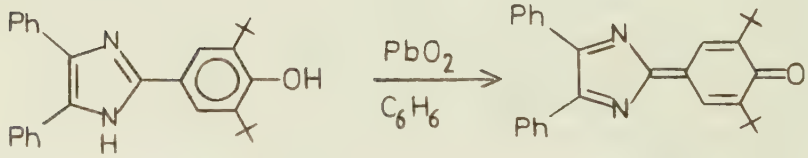
Erhitzt man Kalium-di-tert-butyl-phenolat und 11 in Tetrahydrofuran, so resultiert ein tiefviolettes Öl. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel kann schließlich ein feines violettes Pulver in sehr geringer Ausbeute isoliert werden, das allerdings nicht analysenrein zu erhalten war.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum steht im Einklang mit der Struktur 157 (s. Tabelle 37).



Silversmith[141] beschrieb 1965 die Oxidation von 2.4.5-Triarylimidazolen mit Bleidioxid, die z.B. zu den rot-orangen Verbindungen 159 und 160 führte. 159 und 157 gehören derselben Substanzklasse an.



159



160

Zimmermann und Mitarbeiter[142,143] veröffentlichten ein Jahr später ihre Arbeiten über Diazafulvene vom Typ 160.

Bei der Behandlung des violetten, öligen Rohprodukts 157, das bei der Umsetzung von 11 mit Di-tert-butyl-phenol resultierte, mit 70 proz. Perchlorsäure verschwindet die tiefe Farbe augenblicklich und nach Ausschütteln mit Wasser erhält man farblose schmale Plättchen des Perchlorats 158 (spektroskopische Daten s. Tabelle 37).

Tabelle 37: Spektroskopische Daten von 157 und 158

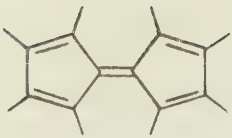
	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
157			1.22 (m;12H,N-CH_2-CH_3) 1.35 (s;18H,C(CH_3)$_3$) 3.54 (m;8H,N-CH_2-CH_3) 6.95 (s;2H,Ar-H)
158	1674 1607 1113	266 (4.39) 240 (4.26)	1.28 (t,J=7Hz;12H, N-CH_2-CH_3) 1.42 (s;18H,C(CH_3)$_3$) 3.60 (m;8H,N-CH_2-CH_3) 5.33 (s;1H,OH) 7.09 (s;2H,Ar-H)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 158 stimmt die chemische Verschiebung des Methylprotonensignals der tert-Butylgruppen mit der des entsprechenden Signals im Spektrum von Di-tert-butyl-phenol überein. (^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.43 (s;18H), 5.13 (s;1H), 6.63-7.22 (m;3H).) Auch die OH-Protonensinguletts von 158 und Di-tert-butyl-phenol entsprechen sich in ihrer Lage.

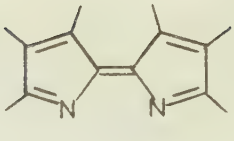
6.3. Herstellung von Fulvalenen

6.3.1. Bekannte Heterofulvalene

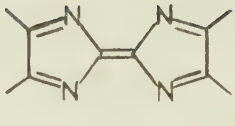
Den Fulvalenen 161, die den Charakter von Polyolefinen haben[101], sind die ebenfalls symmetrischen Diaza- und Tetraazafulvalene 162[144] und 163[142,145] an die Seite zustellen. Unsymmetrische Heterofulvalene wie 164 und 165 sind bisher nicht bekannt.



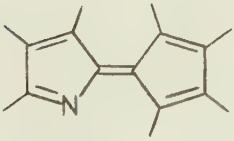
161



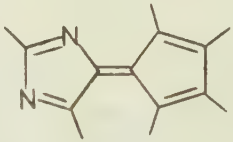
162



163

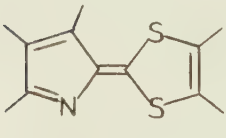


164

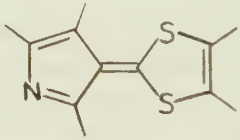


165

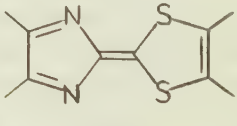
Man kennt aber Heterofulvalene des Typs 166-170[105,146,147]. Diese Verbindungen gehören elektronisch aber nicht zum Fulvalentyp, sondern zum Sesquifulvalentyp. 170[147] zum Beispiel ist isoelektronisch mit 171[148].



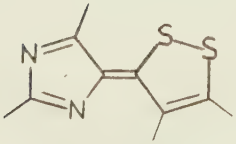
166



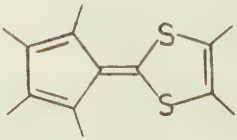
167



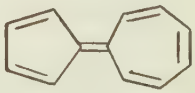
168



169



170



171

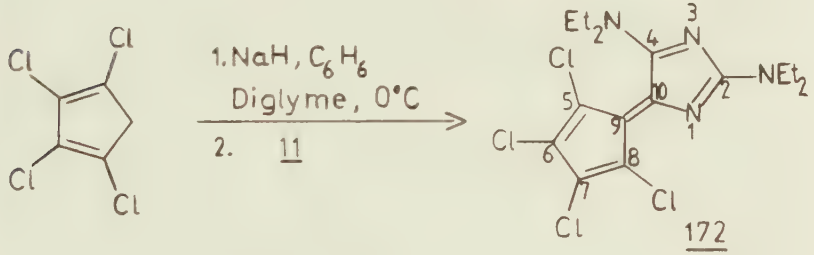
Von den Fulvalenen des Typs 166-170 lassen sich dipolare Grenzstrukturen mit vorteilhafter Ladungsverteilung formulieren, z.B. 169B.

A 169 B

Da aus dem Salz 11 die Fulvene 100 und 157 gewonnen werden konnten, eröffnete sich auch die Möglichkeit, auf diesem Weg neue Diazafulvalene zu synthetisieren.

6.3.2. Reaktion von 11 mit Tetrachlorcyclopentadien

Die Umsetzung von 11 mit Tetrachlorcyclopentadienylnatrium in Benzol bei 0°C ergibt eine tiefviolette Reaktionsmischung. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie des Produkts an Kieselgel erhält man das Fulvalen 172 als fast schwarzes Pulver (spektroskopische Daten s. Tabelle 38).



172

Tabelle 38: Spektroskopische Daten des Fulvalens 172

IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
2975 2930 2865 1584 1537	570 (4.19) 394 (4.07) 308 (3.67,S) 250 (3.87,S)	1.3 (m;12H,N-CH_2-CH_3) 3.8 (m;8H,N-CH_2-CH_3)

Fortsetzung von Tabelle 38

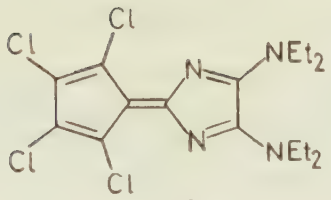
^{13}C-NMR ($CDCl_3$); δ [ppm]
174.36 (C-2), 174.22 (C-4), 160.88 (C-10)*, 119.09 (C-6 und C-7), 115.66 (C-5 und C-8), 111.25 (C-9)*, 46.21, 44.0, 43.91 (N-$\underline{C}H_2$-CH_3), 14.04, 13.85 (N-CH_2-$\underline{C}H_3$).

* Die Zuordnung der δ-Werte zu C-2, C-4 und C-10 kann vertauscht sein, ebenso die der zu C-5/8, C-6/7 und C-9.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 172 dürften die drei Signale zwischen 111.25 und 119.09 ppm von den C-Atomen des Tetrachlorcyclopentadien-Rings herrühren: ein Signal ist dem C-9-Atom, das andere den C-5- und C-8-Atomen, das dritte den C-6- und C-7-Atomen zuzuordnen. Die Tatsache, daß nur ein Signal der C-5/C-8-Atome und auch nur ein Signal der C-6/C-7-Atome vorhanden ist, läßt darauf schließen, daß die zwei Ringsysteme von 172 nicht coplanar zueinander stehen. Eine schnelle Rotation um die zentrale Doppelbindung ist unwahrscheinlich, da die Substituenten sich sehr stark sterisch behindern. Tieftemperatur-^{13}C-NMR-Messungen zeigen demnach auch keine Veränderung des Spektrums im Bereich zwischen δ = 111.25 und 174.36 an, und Hochtemperaturmessungen sind wegen der Zersetzlichkeit von 172 nicht möglich.

Im übrigen sind einige Fulvalene bekannt, bei denen die beiden Ringsysteme nicht in derselben Ebene liegen[149-153]. Beim Octa-chlor-fulvalen z.B. konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse ein Verdrillungswinkel von 37° festgestellt werden[149].

Aus der im ^{1}H-NMR-Spektrum von 172 beobachteten Aufspaltung der Protonensignale der N-CH_2-CH_3-Gruppen ist zu schließen, daß zwei verschiedene Diethylaminogruppen im Molekül vorhanden sind. Deshalb ist die Bildung des symmetrischen Fulvalens 173 auszuschließen.



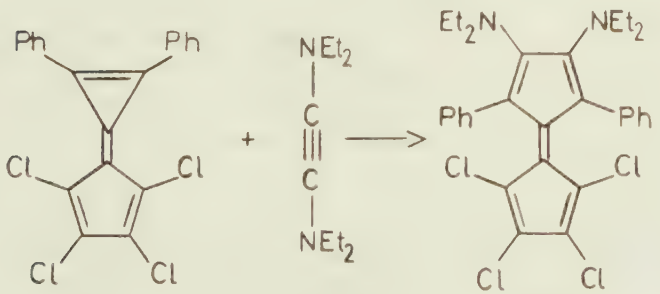
173

172 zeigt wie einige Calicene[154-156] eine schwach negative Solvatochromie (s. Tabelle 39).

Tabelle 39: Lösungsmittelabhängigkeit der UV/VIS-Maxima von 172 (λ_{max}[nm])

	Cyclohexan	$CHCl_3$	CH_3CN	CH_3OH
ET-Werte[84]	31.2	39.1	46.0	55.5
λ_{max}[nm]	572	570	567	567

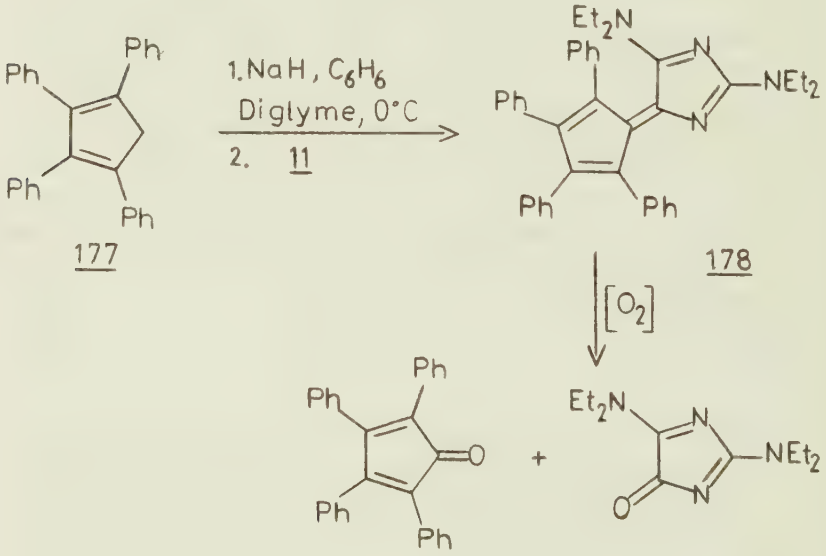
Eicher und Mitarbeiter[157] synthetisierten aus dem Calicen 174[154] und dem Indiamin 175 das mit 172 vergleichbare Pentafulvalen 176, zu dessen Eigenschaften sie jedoch keine Angaben machen.



174 175 176

6.3.3. Weitere Versuche zur Synthese von Diaza-fulvalenen

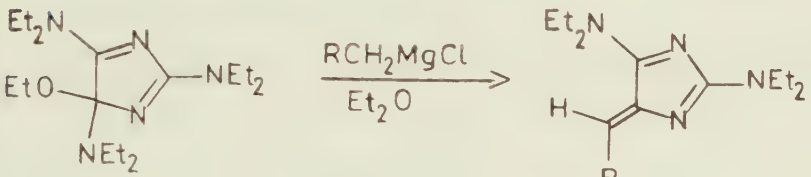
Nach dem für 172 benutzten Synthesemuster wurden auch andere Cyclopentadiene mit 11 zur Reaktion gebracht. Bei der Umsetzung von 11 mit Tetraphenylcyclopentadien (177) isoliert man ein dunkelblaues Pulver, das neben dem Fulvalen 178 auch die schlecht abzutrennende Ausgangsverbindung 177 enthält, die man im ^{1}H-NMR-Spektrum an den Methylenprotonen gut erkennt. 178 ist ziemlich oxidationsempfindlich und bei den zeitaufwendigen Reinigungsmethoden bildet sich stets Tetracyclon. Alle Bemühungen, das Fulvalen 178 analysenrein zu gewinnen, blieben bisher ohne Erfolg.



Die Reaktion von 11 oder von 93 mit Inden liefert ein rotes Öl, das ebenfalls nicht gereinigt werden konnte.

6.4. Reaktionen von 93 mit Aralkyl-Grignard-Verbindungen

Nach der in Kapitel 5.3. beschriebenen Methode, 93 mit Phenylmagnesiumbromid umzusetzen, wurden auch Aralkyl-Grignard-Verbindungen mit 93 zur Reaktion gebracht. Die



93

a: R = Ph
b: R = p-Cl-C_6H_4
c: R = α-Naphth

179

Fulvene 179 fallen als gelbe Öle an, die nur teilweise kristallisieren (spektroskopische Daten s. Tabelle 40). Meist sind die Ausbeuten mäßig, da bei der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel) die Fulvene fest an Kieselgel haften und sich schlecht wieder herauslösen lassen.

Tabelle 40: Spektroskopische Daten der Fulvene 179

	IR(CCl_4) ν [cm^{-1}]	UV/VIS ($CHCl_3$) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
179a	2975 2935 2870 1623 1577 1540	442 (3.97,S) 418 (4.13) 404 (4.09,S) 355 (3.85,S) 335 (4.00,S) 321 (4.03) 310 (4.01,S) 297 (3.98,S) 262 (4.04,S) 255 (4.06)	1.30 (m;12H, N-CH_2-CH_3) 3.67 (q,J=7Hz;8H, N-CH_2-CH_3) 6.17 (s;1H,6-H) 7.23 (m;3H,Ar-H) 8.17 (dd,J_1=8Hz, J_2=2Hz;2H,Ar-H)

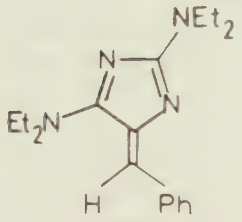
Fortsetzung von Tabelle 40

179b	2970 2930 2865 1615 1565 1541	445 (3.67,S) 421 (3.80) 407 (3.76,S) 358 (3.63,S) 340 (3.76,S) 299 (4.00,S) 263 (4.16)	1.30 (m;12H, $N-CH_2-\underline{CH_3}$) 3.64 (q,J=7Hz;8H, $N-\underline{CH_2}-CH_3$) 6.06 (s;1H,6-H) 7.21 (d,J=9Hz;2H, Ar-H) 8.05 (d,J=9Hz;2H, Ar-H)
179c	2975 2930 2865 1615 1568 1537	462 (4.09,S) 436 (4.22) 416 (4.14,S) 335 (3.99,S) 311 (4.07) 300 (4.06) 272 (4.02,S) 252 (4.16,S)	1.32 (m;12H, $N-CH_2-\underline{CH_3}$) 3.69 (m;8H, $N-\underline{CH_2}-CH_3$) 7.00 (s;1H,6-H) 7.17-8.20 (m;6H, Ar-H) 9.03 (dd,J_1=7Hz,J_2=2Hz;1H,Ar-H^2)

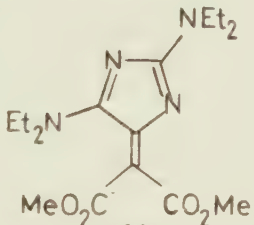
In den UV/VIS-Spektren beobachtet man innerhalb der Reihe 179a < 179b < 179c eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums. Außerdem zeigt sich, daß die Absorptionsmaxima von 179 im Vergleich zu denen der Fulvene 100 bei kleineren Wellenlängen liegen (s. Tabelle 41). Es gibt einige Untersuchungen über UV/VIS-Spektren von 6-Phenylpentafulvenen, bei denen der p-Substituent verändert wurde: je stärker der Donorcharakter des Restes ist, desto mehr verschiebt sich das Absorptionsmaximum bathochrom[158,159]. Die bei 179 und 100 beobachtete Abstufung paßt in dieses Konzept: bei den normalen Fulvenen haben Donorreste an der C-6-Phenylgruppe einen bathochromen Effekt, bei den umgepolten Fulvenen 179 und 100 haben Akzeptorreste einen bathochromen Effekt. Immer also, wenn durch C-6-ständige Substituenten die polare Grenzstruktur begünstigt wird, findet man eine bathochrome Bandenverschiebung. Dieser Be-

fund wird durch HMO-Rechnungen[51] bestätigt, die zeigen, daß der HOMO-LUMO-Abstand bei 179 größer ist als bei 100 (s. Tabelle 41).

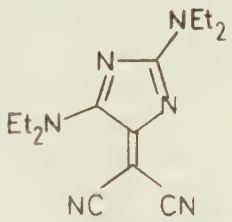
Tabelle 41: Längstwellige Absorptionsmaxima der Diazafulvene 179a, 100 und berechnete Energien der HOMO-LUMO-Übergänge



179a



100a



100b

λ_{max} [nm]	418 ($CHCl_3$)	460 (CH_2Cl_2)	465 ($CHCl_3$)
$\Delta\varepsilon_{HO-LU}$ [β]	0.743		0.559

Im Gegensatz zu dem Befund von K.Bichlmayer[27], wonach die UV/VIS-Spektren 6-akzeptorsubstituierter Fulvene 100 keine Lösungsmittelabhängigkeit zeigen, findet man bei den Diaza-

Tabelle 42: Lösungsmittelabhängigkeit der UV/VIS-Banden von 179 (λ_{max}[nm])

	Cyclohexan	$CHCl_3$	CH_3CN	CH_3OH
179a	450 (S) 423 405 (S)	442 (S) 418 404 (S)	441 (S) 418 401 (S)	425 404
179b	455 (S) 428 410 (S)	445 (S) 421 407 (S)		
179c	468 (S) 441 420 (S)	462 (S) 436 416 (S)		

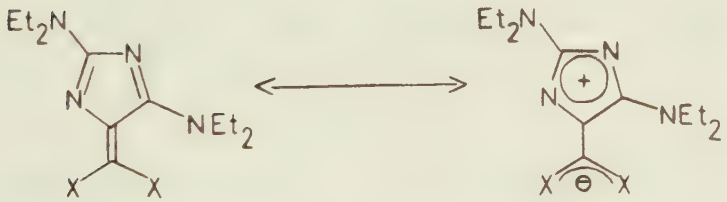
fulvenen 179 eine schwach negative Solvatochromie (in Tabelle 42 sind jeweils die drei längstwelligen Absorptionsbanden aufgeführt). Danach sollte der Grundzustand von 179 polarer sein als der angeregte Zustand. Dies steht im Widerspruch zu den nachfolgend erläuterten Befunden, nach denen die Verbindungen 100 polarer sein sollten als 179.

Zur Abschätzung der positiven Ladungsdichte am Stickstoffatom kann man die aus den ^{1}H-NMR-Spektren erhältliche Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ von Methylenprotonen- und Methylprotonensignalen von Diethylaminogruppen heranziehen. Dieses Verfahren hatte sich bei donor-akzeptorsubstituierten Cyclobutadienen bewährt[160]. Je größer die Differenz $\Delta\delta$ ist, desto größer ist die positive Ladungsdichte am Stickstoffatom. Mit Hilfe dieser Methode sollte man auch über die Polarität der Diazafulvene Aussagen machen können (s. Tabelle 43).

Tabelle 43: Chemische Verschiebungen δ [ppm] der Methylenprotonen- und Methylprotonensignale der Diethylaminogruppen von 100, 157, 172 und 179, sowie die Differenzen $\Delta\delta$

	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm]
	$N-C\underline{H}_2-CH_3$	$N-CH_2-C\underline{H}_3$	
157	3.54	1.22	2.32
179b	3.64	1.30	2.34
179a	3.67	1.30	2.37
179c	3.69	1.32	2.37
100a	3.63	1.23	2.40
100b	3.83	1.33	2.50
172	3.80	1.30	2.50

Die Reihenfolge der Fulvene in Tabelle 43 entspricht, gemäß dem größerwerdenden $\Delta\delta$-Wert, einer Zunahme ihrer Polarität (Grenzstruktur B). Bemerkenswert ist, daß auf Grund des $\Delta\delta$-Werts die 6-arylsubstituierten Fulvene 179 polarer sind als das 6-akzeptorsubstituierte Fulvenderivat 157. Die Genauigkeit der δ-Werte von 157 ist etwas fraglich, da im NMR-Spektrum von 157 die Methylprotonensignale durch das tert-Butylprotonensingulett überdeckt werden und eine exakte Bestimmung der chemischen Verschiebung nicht möglich ist.



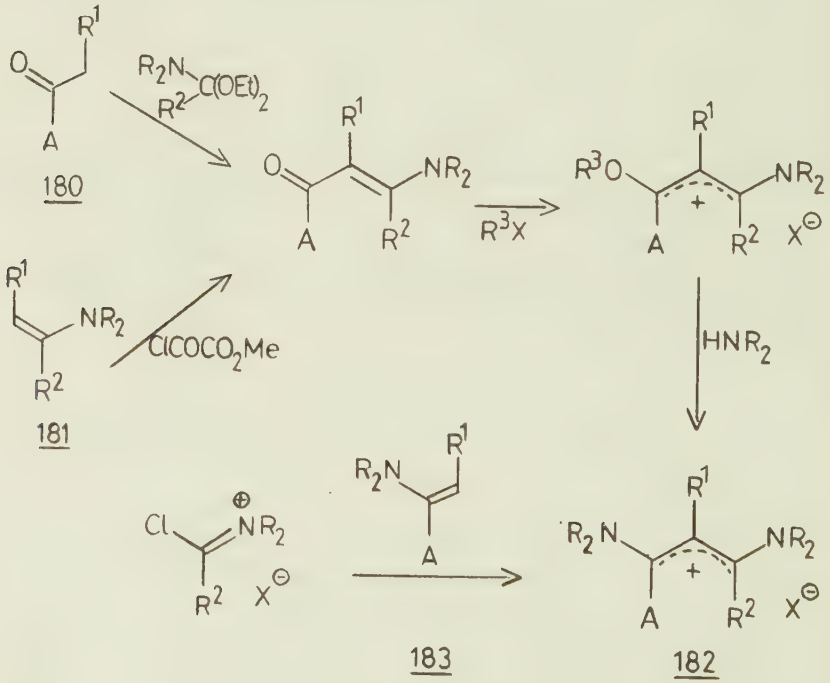
A B

7. Akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze

7.1. Versuche zur Synthese neuer 1-akzeptorsubstituierter Vinamidiniumsalze

Literaturübersicht:

Nach R.Sobotta[31] lassen sich 1-akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze 182 auf folgende Weise synthetisieren.

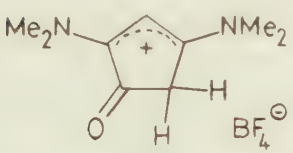


Entweder man setzt methylenaktive Verbindungen 180 mit Amidacetalen um oder man acyliert Enamine 181 mit Oxalesterchloriden. In beiden Fällen werden die entsprechenden Aminovinylketone mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat

alkyliert und die gebildeten Salze mit Dimethylamin zu 182 umgesetzt. Versetzt man dagegen Enamine vom Typ 183 mit Amidchloriden, so erhält man auf direktem Weg die Salze 182.

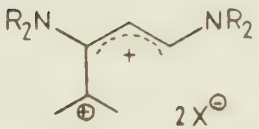
Neben 182, A = CO_2Et, R^1 = H und R^2 = Me, erhielt Sobotta[31] das cyclische Salz 184. Da 184 ein interessantes Ausgangsprodukt für donorsubstituierte Cyclopentadienone darstellt, sollte die Herstellung solcher Verbindungen verbessert und erweitert werden. Außerdem erschien es wünschenswert, das synthetische Potential von Salzen des Typs 185 im Hinblick auf Aromatensynthesen zu prüfen.

Bei den bislang beschriebenen Verbindungen 182[31,161] ist der Akzeptorrest A eine Carbonylgruppe. Als Idealfall für einen Akzeptorrest ist ein Carbeniumionenzentrum zu betrachten. Es stellt sich daher die Frage, ob sich nicht Salze wie 186 und 187 herstellen lassen.

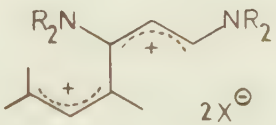


184

185



186

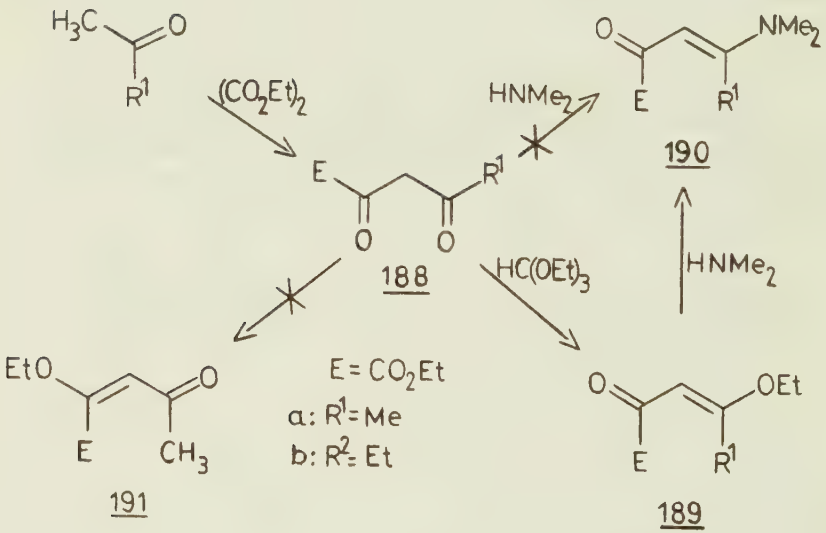


187

Eigene Versuche:

Sobotta hatte 190a synthetisiert, indem er Brenztraubensäureester mit Acetamidacetal erhitzte[31]. Da die Ausbeute jedoch gering ausfiel, wurde nach Verbesserungsmöglichkeiten bzw. anderen Synthesewegen gesucht. Aus den 1.3-Diketonen 188

konnten mit Dialkylaminen die ß-Aminovinylketone 190 aber nicht erhalten werden. Es bildeten sich die Ammoniumsalze von 188. Dagegen lassen sich 188a bzw. 188b nach Claisen[162] mit Orthoameisensäureester zu 189a bzw. 189b alkylieren, die dann mit Dimethylamin in die Aminovinylketone 190 umgewandelt werden können (spektroskopische Daten s. Tabelle 44).



Da die so erhaltenen Verbindungen 190a mit der von R.Sobotta hergestellten identisch ist, ist bewiesen, daß sich 189a gebildet hat und nicht, wie Claisen annahm, die Verbindung 191[162]. Die Ausbeute an 190a beträgt 59% (bezogen auf Acetonoxalester (188a) und ist wesentlich besser als die bisher erzielte (26%)[31].

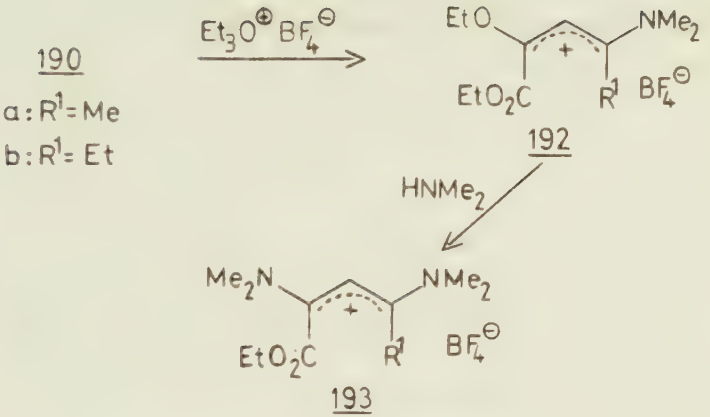
Tabelle 44: Spektroskopische Daten von 188b, 189b, 190 und 192b

	IR (fl) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
188b	1747 1737 1645 1606	286 (3.86)	1.17 (t,J=7Hz;3H, C-CH_2-$\underline{CH_3}$) 1.40 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-$\underline{CH_3}$) 2.60 (q,J=7Hz;2H, C-$\underline{CH_2}$-CH_3 4.37 (q,J=7Hz;2H, O-$\underline{CH_2}$-CH_3) 6.41 (s;1H,C-H)
189b	1746 1731 1678 1573	290 (4.03)	1.15 (t,J=7Hz;3H, C-CH_2-$\underline{CH_3}$) 1.38 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-$\underline{CH_3}$) 1.42 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-$\underline{CH_3}$) 2.87 (q,J=7Hz;2H, C-$\underline{CH_2}$-CH_3) 4.07 (q,J=7Hz;2H, O-$\underline{CH_2}$-CH_3) 4.37 (q,J=7Hz;2H, O-$\underline{CH_2}$-CH_3) 6.23 (s;1H,C-H)
190a	1723 1624 1550	339 (4.22)	1.35 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-$\underline{CH_3}$) 2.62 (s;3H,C-CH_3) 3.18 (s;6H,N-CH_3) 4.27 (q,J=7Hz;2H, O-$\underline{CH_2}$-CH_3) 5.75 (s;1H,C-H)

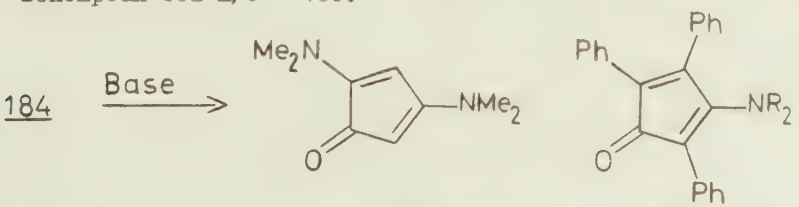
Fortsetzung von Tabelle 44

190b	1720 1628 1546	339 (4.22)	1.17 (t,J=7Hz;3H, $C-CH_2-C\underline{H}_3$) 1.37 (t,J=7Hz;3H, $O-CH_2-C\underline{H}_3$) 3.16 (q,J=7Hz;2H, $C-C\underline{H}_2-CH_3$ 3.16 (s;6H,$N-CH_3$) 4.30 (q,J=7Hz;2H, $O-C\underline{H}_2-CH_3$) 5.78 (s;1H,C-H)
192b			1.38 (m;9H, $C-CH_2-C\underline{H}_3$) 2.95 (q,J=7Hz;2H, $C-C\underline{H}_2-CH_3$) 3.65 (s;3H,$N-CH_3$) 3.72 (s;3H,$N-CH_3$) 4.11 (q,J=7Hz;2H, $O-C\underline{H}_2-CH_3$) 4.38 (q,J=7Hz;2H, $O-C\underline{H}_2-CH_3$) 6.08 (s;1H,C-H)

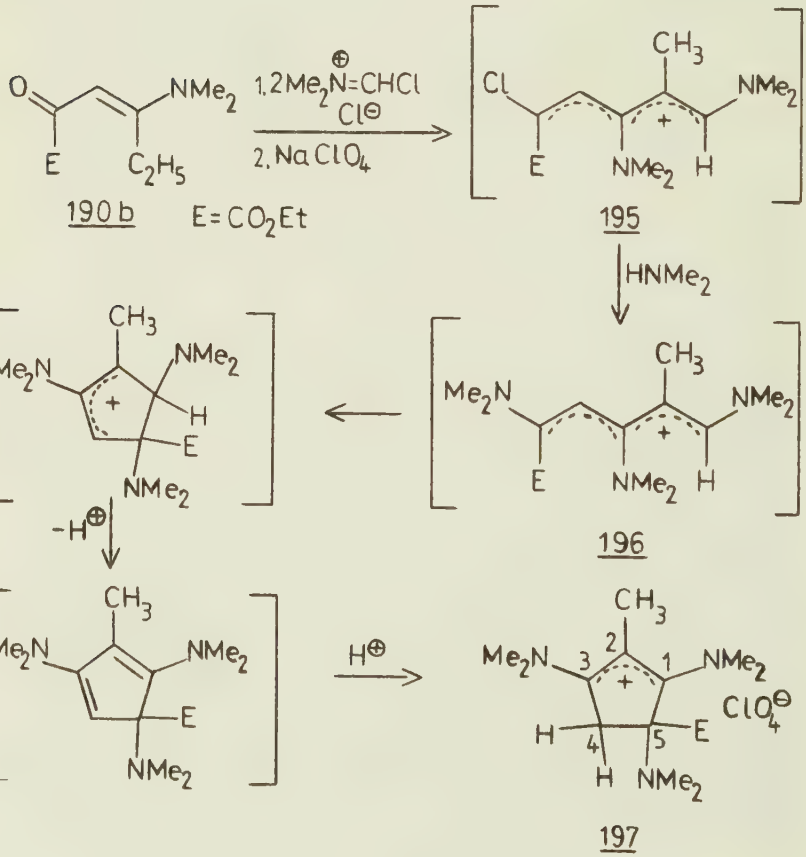
Bei der Alkylierung von 190a mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat und anschließendem Austausch des Ethoxyrestes mit Dimethylamin hatte Sobotta bereits 193a als Öl erhalten und daneben in geringer Menge das cyclische Salz 184 gefunden[31]. Die entsprechende Reaktion mit 190b dagegen führt nicht zu 193b. Zwar weist das ^{1}H-NMR-Spektrum des Öls, das nach der Alkylierung von 190b erhalten wird, auf die Struktur 192b hin (s. Tabelle 44), jedoch ergibt die weitere Umsetzung mit Dimethylamin ein braunes Öl, das nicht identifiziert werden konnte.



Die Behandlung von 184 mit Natriumhydrid oder Kalium-tert-butylat liefert ein tiefviolettes Öl, das sich bei Luftzutritt rasch braun färbt; sein UV/VIS-Spektrum (in Dimethoxyethan) zeigt zwei Absorptionsmaxima bei 535 und 312 nm. Die Absorptionsmaxima der 3-Aminocyclopentadienone 79 liegen bei 515 und 275 nm, mit einer Schulter bei 325 nm[83], und die von Tetracylon bei 512 und 342 nm[82]. Die UV/VIS-Daten passen somit durchaus auf das Cyclopentadienon 194. 194 zersetzt sich aber rasch und das UV/VIS-Spektrum des Zersetzungsprodukts zeigt Banden in demselben Bereich wie 194 (543 und 327 nm), sodaß diese Messungen keine Aussage erlauben, ob sich 194 tatsächlich gebildet hat. Im Massenspektrum von 194 beobachtet man aber den erwarteten Molekül-Ionenpeak bei m/e = 166.



Das ß-Aminovinylketon 190b kann zur Synthese neuer 1-akzeptorsubstituierter Pentamethiniumsalze herangezogen werden. Man dürfte erwarten, daß mit Dimethylformamidchlorid das Salz 195 entsteht, das sich dann mit Dimethylamin in 196 umwandeln lassen sollte.



190 b E = CO_2Et

195

196

197

Es wird jedoch ein Salz isoliert, für das die Struktur 197 vorgeschlagen wird (spektroskopische Daten s. Tabelle 45). Für 197 spricht das ^{1}H-NMR-Spektrum: die Signale der CH_3-Protonen der Dimethylaminogruppen bei 2.25, 3.35 und 3.41 ppm (Integrationsverhältnis 1:1:1) zeigen an, daß zwei Dimethylaminogruppen Teil eines Vinamidiniumsystems sind und eine Dimethylaminogruppe an ein sp^3-hybridisiertes C-Atom gebunden ist.

Tabelle 45: Spektroskopische Daten von 197

IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ[ppm]
1734 1571	335 (4.56)	1.30 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-CH_3) 2.25 (s;9H,5-NCH_3, 2-CH_3) 3.35 (s;6H,1- oder 3-NCH_3) 3.41 (s;6H,3- oder 1-NCH_3) 3.82 (s;1H,4-H) 3.92 (s;1H,4-H) 4.25 (q,J=7Hz;2H O-CH_2-CH_3)

Zur Herstellung 1.1'-verknüpfter Allylkationsysteme des Typs 187 eignen sich die Verbindungen 198 und 199[163]. Ebenso wie 199a ist 199b nach der Methode von Stachel[163] zu erhalten (spektroskopische Daten s. Tabelle 46; es konnte nicht aus Oxalylchlorid und 1.1-Bis-dimethylaminoethylen hergestellt werden.

Die Alkylierung von 199b mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat liefert das farblose Salz 200 (spektroskopische Daten s. Tabelle 46).

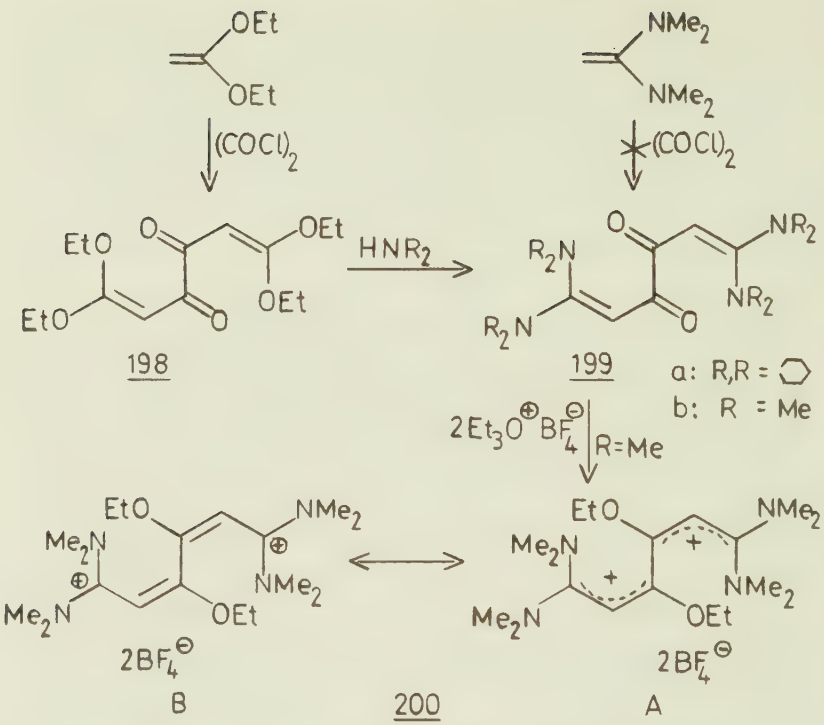
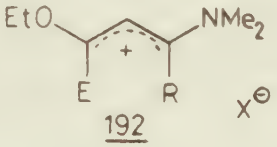


Tabelle 46: Spektroskopische Daten von 199b und 200

	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max}[nm](lgε)	^{1}H-NMR δ [ppm]
199b	1575 1515 1465	358 (4.45) 260 (4.00) (CH_2Cl_2)	2.93 (s;24H,N-CH_3) 5.57 (s;2H,C-H) ($CDCl_3$)
200	1625 1080 1040	283 (4.34) 221 (3.93) (CH_3CN)	1.30 (t,J=7Hz;6H O-CH_2-CH_3) 3.02 (s;24H,N-CH_3) 4.03 (q,J=7Hz;4H, O-CH_2-CH_3) 5.94 (s;2H,C-H) (D_6-DMSO)

Da von den 1-akzeptorsubstituierten Salzen 192[31], die sich als Vergleichsverbindungen eignen, nur ^{1}H-NMR-Daten existieren, können nur diese für eine Gegenüberstellung mit denen von 200 herangezogen werden.

a: R = Me
b: R = Et
c: R = H
d: R = NMe_2



E = CO_2R'

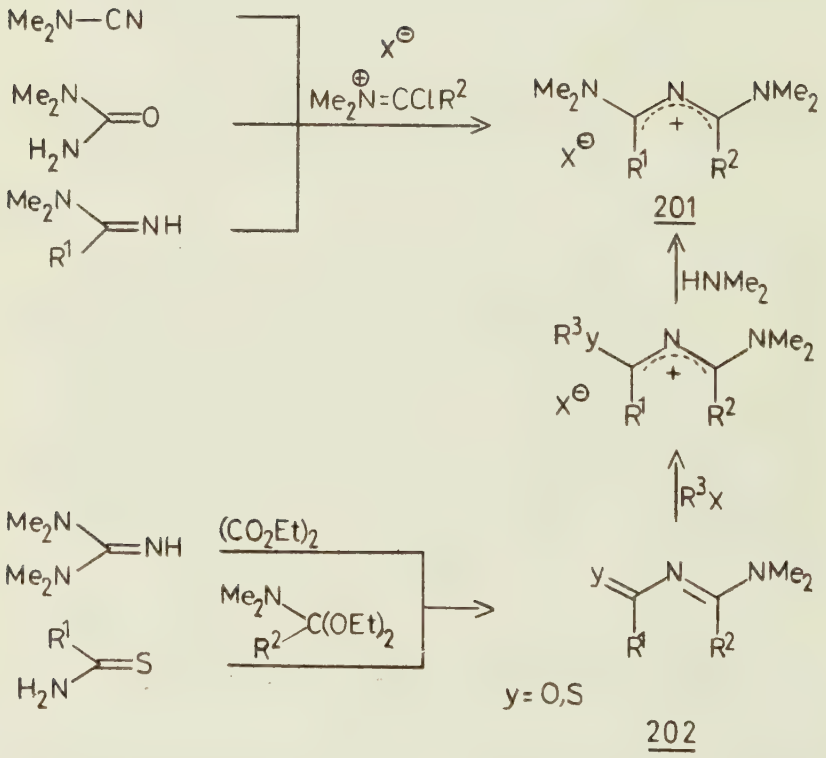
192

Die Signale der Methylenprotonen der Ethoxygruppe findet man im Spektrum von 192 bei tieferem Feld (4.11-4.38 ppm) als die in dem von 200. Man könnte daraus schließen, daß der Grundzustand von 200 am besten durch die Struktur 200B zu beschreiben ist, in der die positiven Ladungen möglichst weit voneinander entfernt sind. 200 kann somit auch als 2-akzeptorsubstituierter Enolether betrachtet werden, vergleichbar mit dem Enolether 189b (im ^{1}H-NMR-Spektrum von 189b findet man die Methylenprotonensignale der Ethoxygruppe (4.07 ppm) im selben Bereich wie bei 200).

7.2. Synthese von 2-Azavinamidiniumsalzen

Literaturübersicht:
2-Azavinamidiniumsalze 201 sind nicht so gründlich untersucht wie die Vinamidiniumsalze selbst; Schema 3 zeigt bekannte Synthesewege[31,164-167]. Man kann Dimethylcyanamid oder Dimethylharnstoff mit Phosgeniminiumchlorid umsetzen[165,166]; ebenso läßt sich 201 aus Dimethylamidinen und Amidchloriden gewinnen[164]. Die Reaktion von Tetramethylguanidin mit Oxalester ergibt das acylierte Guanidin 202, das zum Salz alkyliert wird. Das Alkylierungsprodukt läßt sich durch Behandeln mit Amin in 201 überführen[31]. Ein weiterer Weg zu 201 ist die Kondensation von Thioamiden und Amidacetalen zu Thioacylamidinen 202, die nach S-Alkylierung und anschließender Umsetzung mit Amin 201 ergeben[167].

Schema 3:



Eigene Versuche:

Setzt man N.N-Dimethylbenzamidin bei -50°C mit Oxalesterchlorid um, so erhält man 202a in 54% Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tabelle 47). Die Alkylierung des Acylamidins 202a mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat und die anschließende Behandlung des entstehenden Salzes mit Dimethylamin ergibt das Salz 203 (spektroskopische Daten s. Tabelle 47).

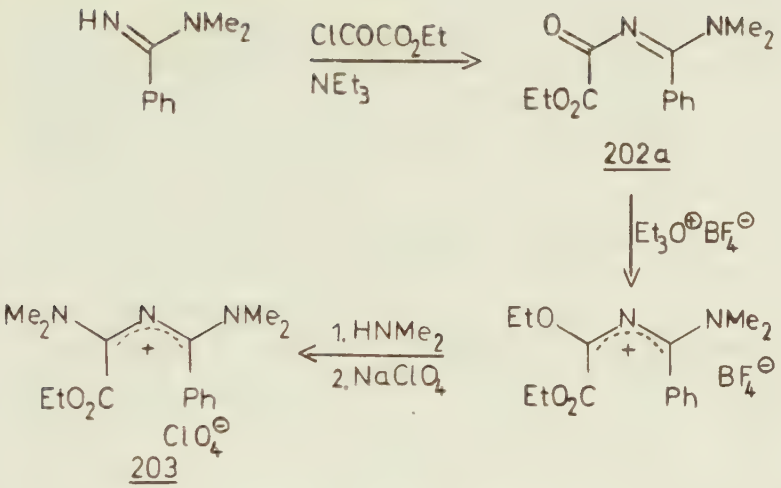


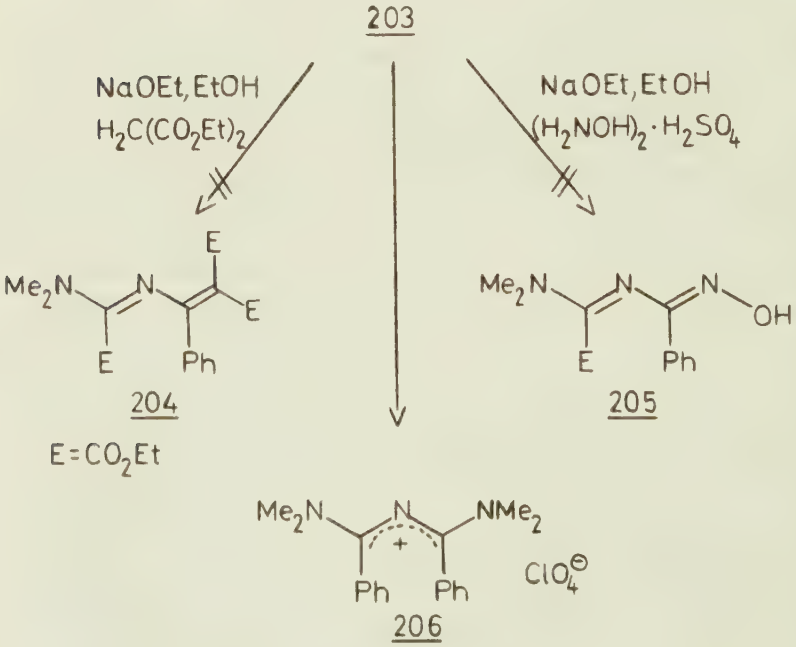
Tabelle 47: Spektroskopische Daten von 202a, 203 und 206

	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
202a	1726 1635	275 (3.99)	1.20 (t,J=7Hz;3H, O-CH_2-CH_3) 3.00 (s;3H,N-CH_3) 3.27 (s;3H,N-CH_3) 4.12 (q,J=7Hz;2H, O-CH_2-CH_3) 7.37 (s;5H,Ar-H)
203	1742 1625 1570 1087	299 (4.21)	1.13 (t,J=7Hz;3H O-CH_2-CH_3) 3.25 (s;3H,N-CH_3) 3.36 (s;3H,N-CH_3) 3.44 (s;3H,N-CH_3) 3.53 (s;3H,N-CH_3) 3.84 (q,J=7Hz;2H, O-CH_2-CH_3) 7.60 (m;5H,Ar-H)

Fortsetzung von Tabelle 47

206	1623 1583 1564 1090	295 (4.20)	3.20 (s;6H,N-CH_3) 3.60 (s;6H,N-CH_3) 6.74-7.43 (m;10H, Ar-H)

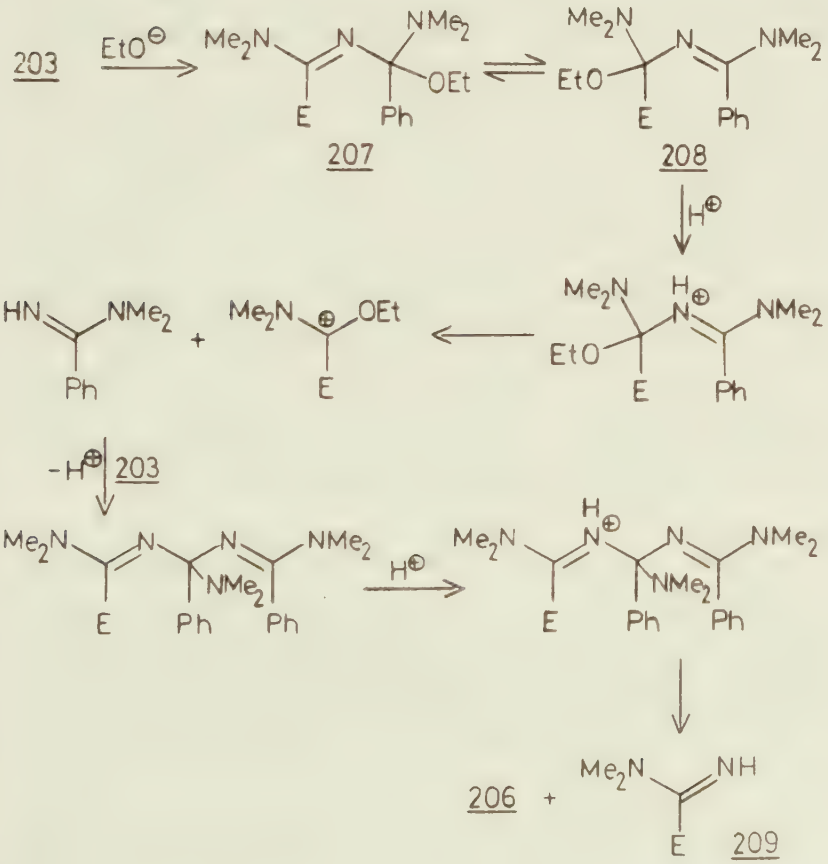
1-akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze reagieren mit Nucleophilen am C-3[31]. Erhitzt man 203 mit Natriummalonester oder mit Hydroxylamin, so resultiert anstelle von 204 oder 205 überraschenderweise das Salz 206 (spektroskopische Daten s. Tabelle 47).



In Schema 4 ist ein möglicher Reaktionsablauf aufgezeichnet: 203 reagiert danach mit Ethanol zu den Aminalen 207

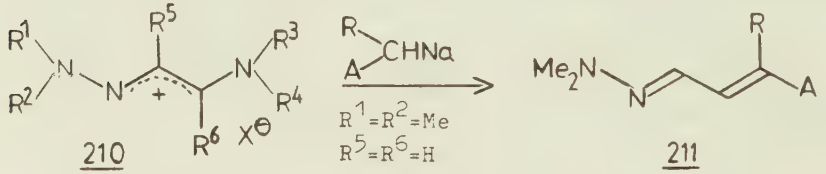
und 208, von denen sich 208 unter Abspaltung von N.N-Dimethyl-benzamidin zersetzt; dieses kann wiederum mit 203 reagieren, wobei dann schließlich das Amidin 209 und das Salz 206 entstehen. Ähnliche Spaltungsreaktionen von 2-Azavinamidiniumsalzen mit Nucleophilen sind bekannt[168,169].

Schema 4:



7.3. Umsetzung eines 1-Azavinamidiniumsalzes mit 1.1-Bis-dimethylaminoethylen und mit Natriumsalzen von akzeptorsubstituierten Propenen

1-Azavinamidiniumsalze entsprechen nach ihrer Polarität den 1-akzeptorsubstituierten Vinamidiniumsalzen. Severin stellte die Salze 210a-c her und untersuchte ihr Verhalten gegenüber Nucleophilen[35-38]. Erwartungsgemäß reagieren sie am C-3 und es entstehen zum Beispiel Verbindungen des Typs 211.



210 211

210	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Lit.
a	Me	Me	Me	Me	H	H	37
b	Me	Ph	$-[CH_2]_4-$		H	H	35
c	Me	Ph	$-[CH_2]_5-$		H	H	35
d	Me	Me	Ar	H	H	H	33
e	Ph	H	Me	Me	H	H	33
f	Ph	H	Ph	H	H	H	33
g	Ph	H	Ph	H	Me	Me	33
h	$-[CH_2]_4-$		Me	Me	Ar	H	32

Es sollte geprüft werden, ob in Analogie zu den Umsetzungen der Salze 182 und 201 mit 1.1-Bis-dimethylaminoethylen (212)[31] auch 210 mit 212 reagiert. Erwärmt man 210a mit 1.1-Bis-dimethylaminoethylen (212) in Dimethylsulfoxid (DMSO), so erhält man das Azapentamethinium-Salz 213 als gelbe Nadeln (59% Ausbeute; spektroskopische Daten s. Tabelle 48).

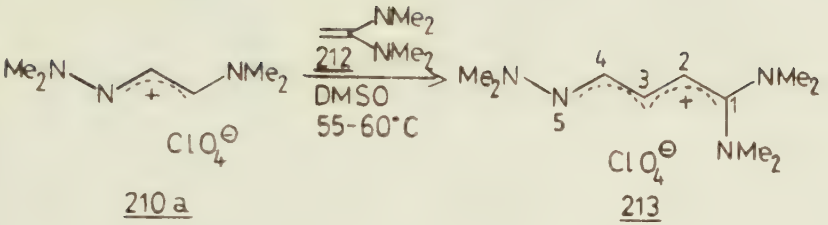
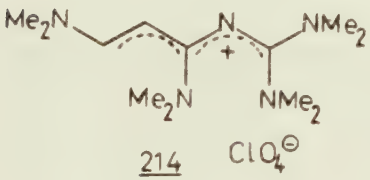


Tabelle 48: Spektroskopische Daten von 213

IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max}[nm](lg ε)		^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
1620 1595 1514 1080	384 (4.30) (CH_2Cl_2)	371 (4.52) (EtOH)	3.19 (s;6H,N-CH_3) 3.24 (s;12H,N-CH_3) 5.97 (m;1H,C-H) 7.06 (m;2H,C-H)

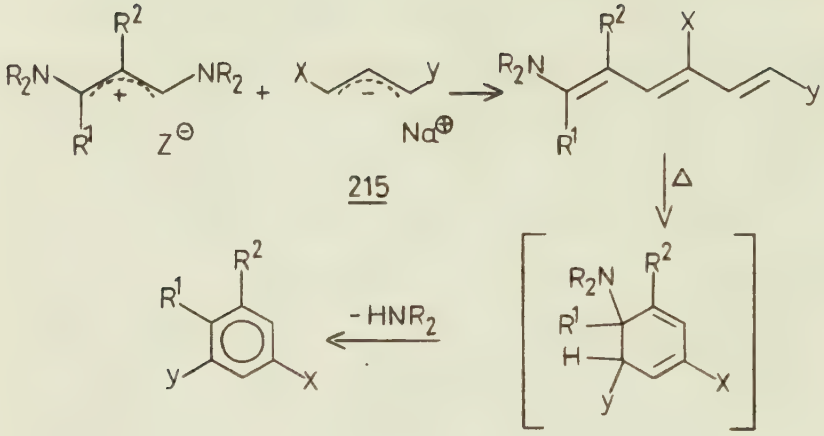
Vergleicht man das UV/VIS-Spektrum des 2-Azapentamethiniumsalzes 214 mit dem von 213, so findet man, daß das Absorp-



λ_{max} (CH_2Cl_2) = 319 nm[170]

tionsmaximum von 214[170] gegenüber dem von 213 hypsochrom verschoben ist. Das stimmt damit überein, daß sich in Pentamethin-Systemen der HOMO-LUMO-Abstand beim Übergang von 1-akzeptorsubstituierten Verbindungen zu 2-akzeptorsubstituierten vergrößern sollte[30].

So wie sich nach Jutz[169] Aromaten aus Vinamidiniumsalzen und den Natriumsalzen 215 herstellen lassen, sollten sich auch 210 und 215 zur Synthese von Pyridinen eignen.



Daß derartige Reaktionen mit 1-Azahexatrienen tatsächlich möglich sind, wurde kürzlich von McNab gezeigt[34].

Aus 210a und 215a bzw. 215b entstehen die 1-Azahexatriene 216a bzw. 216b. Erhitzt man die Reaktionsmischung, ohne die Hexatriene 216 zu isolieren, so resultieren die Pyridine 217 (spektroskopische Daten s. Tabelle 49).

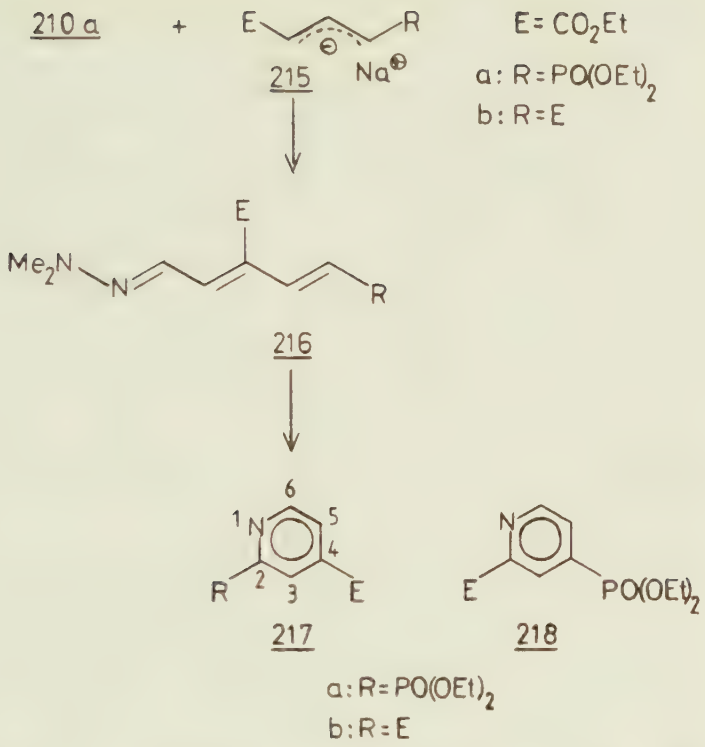


Tabelle 49: Spektroskopische Daten der Pyridine 217a und 217b

	IR (fl) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max}[nm](lg ε)	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
217a	1732 1300 1272 1252	365 (2.94) 275 (3.56)	1.40 (m;9H, O-CH_2-CH_3) 4.40 (m;6H, O-CH_2-CH_3) 8.10 (dt, J_1=5Hz, J_2= 1Hz;1H,5-H) 8.63 (dd, J_1=7Hz, J_2= 1Hz;1H,3-H) 9.10 (d,J=5Hz;1H, 6-H)

Fortsetzung von Tabelle 49

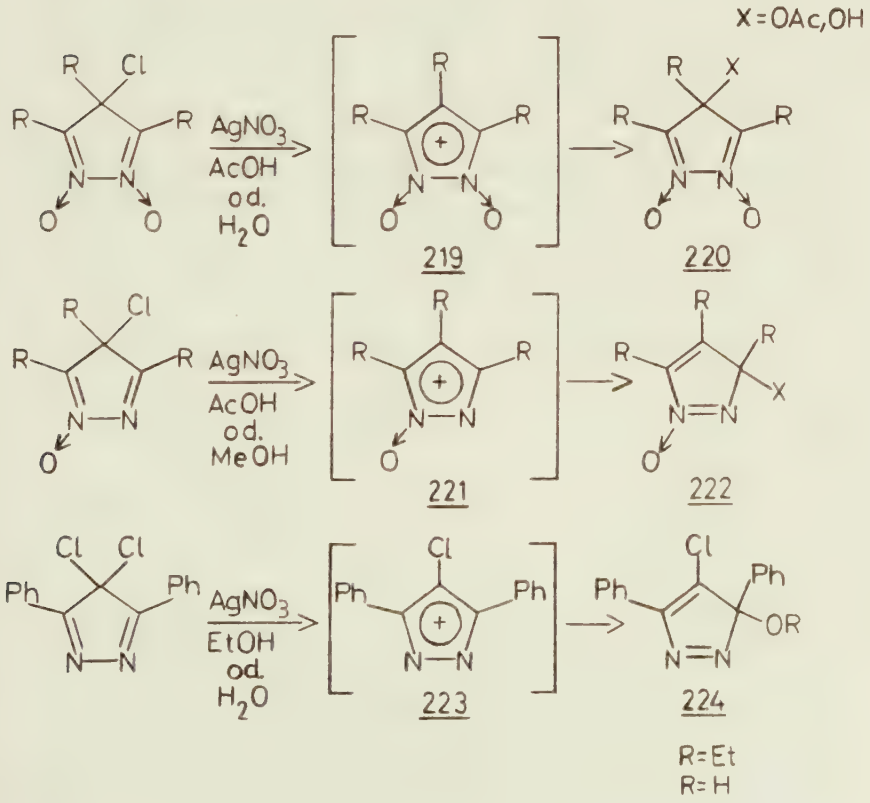
217b	1733 1727 1311 1289 1241	367 (2.87) 278 (3.52)	1.42 (t,J=7Hz;3H O-CH_2-$\underline{C}H_3$) 1.45 (t,J=7Hz;3H O-CH_2-$\underline{C}H_3$) 4.47 (m;4H, O-$\underline{C}H_2$-CH_3) 8.07 (dd,J_1=5Hz,J_2= 2Hz;1H,5-H) 8.68 (d,J=2Hz;1H, 3-H) 8.95 (d,J=5Hz;1H, 6-H)

Daß 217a entstanden ist und nicht das isomere 218, läßt sich an Hand des ^{1}H-NMR-Spektrums zeigen.

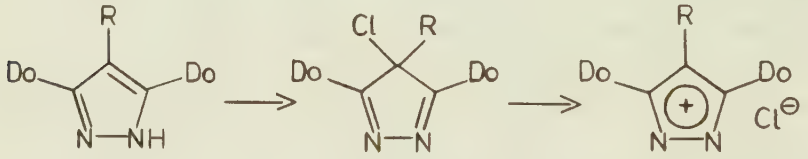
Im Bereich der aromatischen Protonen ist nur ein Doppeldublett eines Protons zu sehen. Es handelt sich offenbar um das 3-H-Atom, das mit dem benachbarten Phosphor koppelt. Im Falle von 218 würden zwei Protonen in ortho-Position zu dem Phosphonatrest stehen und es sollten deshalb zwei H-P-Kopplungen in derselben Größenordnung festzustellen sein. Da dies nicht beobachtet wird, kann nur 217a vorliegen.

8. Versuche zur Synthese von 1.2-Diazacyclopentadienyliumsalzen

Nachdem es gelungen war, Azacyclopentadienyliumsalze (39, 40 und 42) und 1.3-Diazacyclopentadienyliumsalze (10 und 11) herzustellen, wurden auch Versuche unternommen, stabile 1.2-Diazacyclopentadienyliumsalze zu synthetisieren. Hinweise, daß solche Kationen existieren könnten, fand Freeman[171], der chlorierte 4H-Pyrazoloxide mit Silbersalzen umsetzte und 220 und 222 erhielt. Analoge Versuche[172] wurden auch mit chlorierten 4H-Pyrazolen gemacht und 224 isoliert. Die Autoren nahmen an, daß die Bildung von 220, 222 und 224 über die Kationen 219, 221 und 223 verläuft.

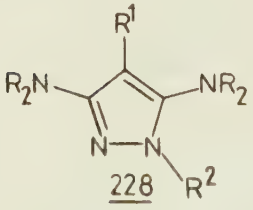


Nach den in der Einleitung vorgestellten HMO-Rechnungen (s. Schema 1) ist allerdings zu erwarten, daß Kationen des Typs 223 instabiler sind als das 1.3-Diazacyclopentadienyliumsalz 11 und das Azacyclopentadienyliumsalz 39a. Durch Einfügen zweier Donorsubstituenten in 3- und 5-Stellung des Pyrazolsystems könnte ein 1.2-Diazacyclopentadienylium-kation aber möglicherweise so stabilisiert werden, daß es sich isolieren läßt. Als Syntheseweg wurde die Chlorierung der Pyrazole 225 zu den 4H-Pyrazolen 226 und anschließende Abspaltung von Chlorid zu 227 gewählt.

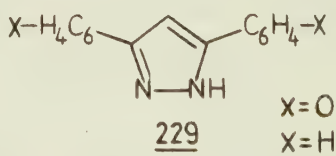


225 226 227

Viehe hatte aus 1.3-Dichlortrimethinium-Salzen vom Typ 230 und Hydrazinen in siedendem Chloroform die Bis-(dimethylamino)-pyrazole 228 hergestellt (R^1= H, Alk, Ar; R^2= Alk, Ar)[173-175]. Nur in einem Fall gelang die Synthese eines N-unsubstituierten Pyrazols (R^1= OPh; R^2= H).



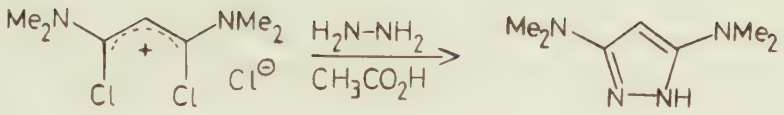
228



229

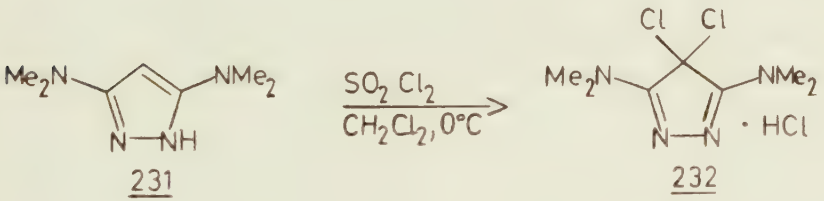
X=OMe
X=H

In der Absicht, ein weiteres N-unsubstituiertes Pyrazol mit R^2 = H herzustellen, wurde das Salz 230 mit Hydrazin nach der Methode von Viehe umgesetzt; es konnte das gewünschte Produkt 231 nicht isoliert werden. 231 ließ sich aber durch Erhitzen von 230 mit Hydrazin in Eisessig herstellen (spektroskopische Daten s. Tabelle 50).

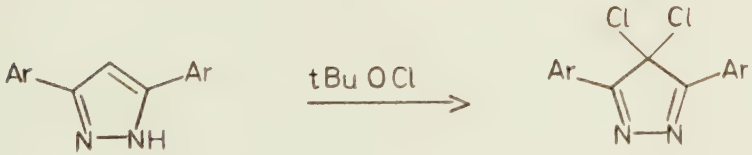


230 231

Außer 231 kämen noch die 3.5-Diarylpyrazole 229 als Ausgangsverbindungen für 1.2-Diazacyclopentadienyliumsalze in Frage. Die Chlorierung von 231 mit Sulfurylchlorid ergibt orangegelbe Kristalle, bei denen es sich möglicherweise um das Hydrochlorid 232 eines 4H-Pyrazols handelt. Die Elementaranalysenwerte stimmen jedoch nicht ganz mit den berechneten überein; mit tert-Butylhypochlorid kann nur ein undefinierbares braunes Öl gewonnen werden. Dagegen läßt sich 229a[176-178] mit tert-Butylhypochlorid[179] zu 233a umsetzen, das als rotes Pulver anfällt (spektroskopische Daten s. Tabelle 50).



231 232



229 a: Ar = p-MeO-C_6H_4
b: Ar = C_6H_5

233

233a und das bereits bekannte Pyrazol 233b wurden mit Antimonpentachlorid umgesetzt, um durch Chloridabspaltung zu 1.2-Diazacyclopentadienylium-Salzen 223 zu gelangen. Es entstanden gelbe Feststoffe; bisher war aber nicht zu entscheiden, ob die Reaktionen in gewünschter Weise abgelaufen sind.

Tabelle 50: Spektroskopische Daten von 231, 232 und 233a

	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]
231	1599	2.79 (s;12H,N-CH_3) 4.78 (s;1H,4-H) 8.03 (s;1H,N-H)
232		3.40 (s;12H,N-CH_3) 13.03 (s;1H,N-H)
233a	1615 1515	4.05 (s;6H,OMe) 7.17 (d,J=9Hz;4H,Ar-H) 7.90 (d,J=9Hz;4H,Ar-H)

C) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^{1}H-Kernresonanzspektrometer EM 360 und A 60 (Hersteller Varian) (alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

^{13}C-Kernresonanzspektrometer XL 100-15 (Hersteller Varian)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Routinemessungen) (Hersteller Perkin Elmer)

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer DMR 10 (Hersteller Zeiss)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel zur Säulenchromatographie 62-200 μm" der Firma Woelm Eschwege, verwendet.
Säule A: Länge 50 cm, Durchmesser 2 cm, Füllhöhe 30 cm
Säule B: Länge 80 cm, Durchmesser 3.5 cm, Füllhöhe 60cm

Dünnschichtchromatographie:DC-Alurolle, Kieselgel 60 F 254 der Firma Merck

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften[180-182].

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Abkürzungen:

THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethylformamid
DME	Dimethoxyethan
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretrisamid

1) 3-Chlor-2.4.5-tris-(dimethylamino)-azacyclopentadienylium-chlorid (39a)

Zu einer Lösung von 12 g (50 mmol) Perchlorpyrrol (26)[40] in 200 ml wasserfreiem THF wurde unter Stickstoff bei -70°C eine Lösung von 18 g (154 mmol) 37a in 100 ml THF getropft. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag unter Stickstoff abgefrittet und mit viel Ether nachgewaschen. Das Rohprodukt war, nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum zu schließen, mit ca. 10% Dimethylammoniumchlorid verunreinigt und ließ sich nicht umkristallisieren; die Verbindung konnte deshalb nicht analysenrein gewonnen werden. ($(CH_3)_2NH_2^+Cl^-$: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.68 (t,J=6Hz;6H,N-C$\underline{H}_3$).)
Ausb. 12.9 g (97%); stark hygroskopisches rotes Pulver, Schmp. 98-99°C

$C_{10}H_{18}Cl_2N_4$	Ber.	C 45.29	H 6.84	N 21.13
(265.2)	Gef.	C 43.93	H 7.15	N 19.12

b) "39a-Perchlorat"

2.7 g (10 mmol) 39a wurden unter Stickstoff in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und mit 1.2 g (10 mmol) Natriumperchlorat versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden die Natriumsalze abgefrittet und die Lösung eingeengt. Das erhaltene rote Öl war dem ^{1}H-NMR-Spektrum nach bereits teilweise zersetzt und konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

c) "39a-Tetrafluoroborat"

Analog Versuch 1b) aus 0.27 g (1 mmol) 39a und 0.11 g (1mmol) Natriumtetrafluoroborat. Ergebnis wie bei 1b).

2) 3-Chlor-2.4.5-tris-(diethylamino)-azacyclopentadienylium-perchlorat (40b)

Analog Versuch 1a) aus 2.4 g (10 mmol) 26 und 8.7 g (60 mmol) 37b (4 d Raumtemp.).

Ausb. 1.36 g (33%); purpurrotes Pulver, verunreinigt mit Diethylammoniumchlorid.
Das Rohprodukt wurde wie bei 1b) mit 0.79 g (6.5 mmol) Natriumperchlorat behandelt.
Aus. 0.5 g (12%); rote Nadeln (aus CH_2Cl_2/Et_2O), etwas verunreinigt durch Diethylammoniumperchlorat. Für die Analyse wurde ein kleiner Teil aus Essigsäureanhydrid/Ether umgefällt. Schmp. 120°C.

$C_{16}H_{30}Cl_2N_4O_4$	Ber.	C 46.49	H 7.32	N 13.56
(413.4)	Gef.	C 46.70	H 7.49	N 13.70

3a) Weitere Umsetzungen des Perchlorpyrrols (26) mit Trimethylsilyl-dimethylamin

4.9 g (42 mmol) 37a wurden auf -70°C gekühlt und tropfenweise mit 1.43 g (6 mmol) 26 versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wurde wasserfreier Ether zugegeben und der entstandene rote Niederschlag abfiltriert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum war identisch mit dem von 39a.

b) Analog Versuch 1a) aus 1.2 g (5 mmol) 26 und 1.8 g (15.4 mmol) 37a. Nach dem Zutropfen von 26 bei Raumtemp. wurde noch 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein stark hygroskopischer brauner Niederschlag abgefrittet, der nicht umkristallisierbar war. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte ein nicht identifizierbares Produktgemisch an.

4) Umsetzung von 39a mit Dimethylamin

Zu einer Lösung von 0.78 g (3 mmol) 39a in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden unter Stickstoff bei -30°C 0.6 ml (9 mmol) Dimethylamin gespritzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurden 15 ml Ether zugegeben, der gebildete Niederschlag abgefrittet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in 5 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und mit 0.37 g (3 mmol) Natriumperchlorat versetzt. Nach 2 h wurden die Natriumsalze abfiltriert und dann das Lösungsmittel ab-

gezogen, wobei ein rotes Öl zurückblieb, ds nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ließ sich mit Struktur 41 in Einklang bringen.

5a) 3.4-Dichlor-2.5-bis-(dimethylamino)-azacyclopentadienylium-chlorid (42a)

Analog Versuch 1a) aus 1.2 g (5 mmol) 26 und 1.17 g (10 mmol) 37a.
Ausb. 1.17 g (91%); hygroskopisches gelbes Pulver, mit ca. 10% Dimethylammoniumchlorid verunreinigt ($(CH_3)_2\overset{+}{N}H_2Cl^-$: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.68 (t,J=6Hz;6H,N-CH_3) und nicht umkristallisierbar. Das Produkt konnte nicht analysenrein gewonnen werden. Schmp. 143°C (Zers.).

$C_8H_{12}Cl_3N_3$	Ber.	C 37.45	H 4.72	N 16.38
(256.6)	Gef.	C 35.20	H 6.35	N 16.18

b) 3.4-Dichlor-2.5-bis-(dimethylamino)-azacyclopentadienylium-hexachlorantimonat (42b)

0.78 g (3 mmol) 42a wurden in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei -50°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.9 g (3 mmol) Antimonpentachlorid in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Methylenchlorid nachgewaschen.
Ausb. 1.41 g (85%); gelbes Pulver (aus Dimethylsulfoxid/Tetrachlorkohlenstoff), Zers.-P. 230°C

$C_8H_{12}Cl_8N_3Sb$	Ber.	C 17.30	H 2.18	N 7.56
(555.6)	Gef.	C 17.47	H 2.24	N 7.39

6) 1.3-Bis-(dimethylamino)-indenylium-bromid (45)

Analog Versuch 1a) aus 3.53 g (10 mmol) 44 und 2.8 g (24 mmol) 37a (Zutropfen bei Raumtemp.) Der gebildete Nieder-

schlag wurde täglich abgefrittet und die Mutterlauge weiter stehengelassen. Nach 5d betrug die Rohausbeute 1.12 g.
Ausb. 0.28 g (10%); rote Nadeln (aus Acetanhydrid), Schmp. 283°C (Zers.)

$C_{13}H_{17}BrN_2$	Ber.	C 55.53	H 6.09	N 9.96
(281.2)	Gef.	C 55.18	H 6.21	N 9.61

7) 2-(4'-Chlor-3',5'-bis-dimethylamino-2'-pyrrolyliden-amino)-benzthiazol (51)

1.06 g (4 mmol) 39a wurden unter Stickstoff in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemp. eine Mischung von 0.62 g (4 mmol) 50 und 0.43 g (4 mmol) Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach 12 h wurden i.Vak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt, 40 ml Wasser zugegeben und die Wasserphase dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid geschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein roter Schaum zurückblieb.
Ausb. 0.72 g (54%); dunkelrote Nadeln (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 193°C (Zers.)

$C_{15}H_{16}ClN_5S$	Ber.	C 53.97	H 4.83	N	20.98	S 9.61
(333.9)	Gef.	C 53.86	H 5.00	N	20.93	S 9.59

8) 2-(4'-Chlor-3',5'-bis-dimethylamino-2'-pyrrolyliden-amino)-6-methyl-benzthiazol (55)

Analog Versuch 7) aus 0.8 g (3 mmol) 39a, 0.51 g (3 mmol) 53 und 0.32 g (3 mmol) Triethylamin.
Ausb. 0.42 g (40%); glänzende kupferfarbene Nadeln (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 186-188°C.

$C_{16}H_{18}ClN_5S$	Ber.	C 55.24	H 5.22	N	20.13	S 9.22
(347.9)	Gef.	C 55.53	H 5.27	N	20.16	S 9.91

9) 2-(4'-Chlor-3'.5'-bis-dimethylamino-2'-pyrrolyliden-amino)-6-methoxy-benzthiazol (56)

Analog Versuch 7) aus 0.8 g (3 mmol) 39a, 0.54 g (3 mmol) 54 und 0.32 g (3 mmol) Triethylamin (bei -50°C zugetropft). Ausb. 0.2 g (18%); dunkelrote glänzende Plättchen (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 192°C (Zers.).

$C_{16}H_{18}ClN_5OS$	Ber.	C 52.81	H 4.99	N 19.25	S 8.81
(363.9)	Gef.	C 52.52	H 4.99	N 19.03	S 8.60

10) 2-(4'-Chlor-3'.5'-bis-dimethylamino-2'-pyrrolyliden-amino)-3-ethyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (57)

Zu einer Lösung von 0.33 g (1 mmol) 51 in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei -20°C 0.2 g (1 mmol) Triethyl-oxoniumtetrafluoroborat in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach 12stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und ein schwarzbraunes Pulver erhalten.
Ausb. 0.35 g (77%); schwarze Nadeln (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 208-209°C

$C_{17}H_{21}BClF_4N_5S$	Ber.	C 45.40	H 4.71	N 15.57
(449.7)	Gef.	C 45.42	H 4.85	N 15.31

11) 4-Chlor-5-dimethylamino-2-(2'-benzthiazolyl-imino)-pyrrolin-3-on (61)

0.33 g (1 mmol) 51 wurden an Kieselgel (SC; Laufmittel: Essigester) chromatographiert.
1. Fraktion: o.18 g orangefarbenes Pulver (61)
2. Fraktion (Essigester/Aceton 1:1) } 0.15 g rotes Pulver (51)
3. Fraktion (Chloroform/Methanol 9:1) }
Ausb. 0.14 g (46%); orangefarbene lange Nadeln (aus Methylenchlorid/Ether); Schmp. 223°C (Zers.).

$C_{13}H_{11}ClN_4OS$	Ber.	C 50.90	H 3.61	N 18.26	S 10.45
(306.8)	Gef.	C 50.88	H 3.74	N 18.10	S 10.55

MS (70 eV): m/e = 308 (15%), 306 (49%, M^+), 271 (100%), 262 (24%), 228 (12%)

12) 7-(4'-Chlor-3'.5'-bis-dimethylamino-2'-pyrrolyliden-amino)-benzisothiazol (69)

Analog Versuch 7) aus 0.8 g (3 mmol) 39a, 0.47 g (3 mmol) 68 und 0.32 (3 mmol) Triethylamin (Lösungsmittelgemisch: 20 ml wasserfreies Methylenchlorid und 10 ml wasserfreies Tetrahydrofuran).
Ausb. 0.53 g (53%); rotes Pulver (aus Methylenchlorid/Ether/Pentan), Schmp. 179°C (Zers.).

$C_{15}H_{16}ClN_5S$	Ber.	C 53.97	H 4.83	N 20.98	S 9.61
(333.9)	Gef.	C 54.27	H 5.09	N 20.91	S 9.82

13) 2-Anilino-4-chlor-3.5-bis-dimethylamino-azacyclopentadienylium-tetrafluoroborat (72a)

Analog Versuch 7) aus 0.53 g (2 mmol) 39a, 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid, 0.19 g (2 mmol) 70a und 0.2 g (2 mmol) Triethylamin in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Es resultiert ein rotes Öl, das mit 10 Tropfen Tetrafluoroborsäure-Etherat versetzt wurde. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. blieb ein rotes Öl zurück, das nach Versetzen mit Essigester/Isopropanol kristallisierte.
Ausb. 0.15 g (21%); rotviolette Nädelchen (aus Isopropanol), Schmp. 175°C.

$C_{14}H_{18}BClF_4N_4$	Ber.	C 46.12	H 4.98	N 15.37
(364.6)	Gef.	C 46.56	H 5.01	N 14.88

14) 3-Chlor-2.4-bis-dimethylamino-5-(p-nitro-anilino)-azacyclopentadienylium-tetrafluoroborat (72b)

Analog Versuch 7) aus 0.53 g (2 mmol) 39a, 0.28g (2 mmol) 70b und 0.2 g (2 mmol) Triethylamin. Das Rohprodukt wurde in Isopropanol gelöst, mit 20 Tropfen Tetrafluoroborsäure-Etherat versetzt und der gebildete rote Niederschlag abfiltriert. Durch Zugabe von Ether zur Mutterlauge konnte noch weiteres Material gewonnen werden.

Ausb. 0.28 g (34%); rostrotes, extrem feines Pulver (aus Acetonitril/Ether), Schmp. 207-208°C.

$C_{14}H_{17}BClF_4N_5O_2$	Ber.	C 41.06	H 4.18	N 17.10	
(409.6)	Gef.	C 40.86	H 4.14	N 16.99	

15) 4-Chlor-2.5-bis-dimethylamino-azacyclopentadien-3-on (73)

0.53 g (2 mmol) 39a wurden in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemp. mit 3 ml 2N Salzsäure versetzt. Nach 2stdg. kräftigem Rühren wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und die wäßrige Phase noch dreimal mit Methylenchlorid geschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und der Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umgefällt.
Ausb. 0.26 g (64%); rote gefiederte Nadeln, Schmp. 114°C (Zers.)

$C_8H_{12}ClN_3O$	Ber.	C 47.65	H 6.00	N 20.84	
(201.7)	Gef.	C 47.71	H 6.30	N 20.80	

MS (70 eV): m/e = 203 (32%), 201 (100%, M^+), 123 (18%), 105 (24%), 103 (70%), 96 (48%), 44 (19%), 42 (32%)

16) 3-Chlor-2.5-bis-dimethylamino-4-ethoxy-azacyclopentadienylium-tetrafluoroborat (80)

Analog Versuch 10) aus 0.2 g (1 mmol) 73 und o.2 g (1 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.
Ausb. 0.3 g (95%); gelbe Nadeln (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 112-114°C.

$C_{10}H_{17}BClF_4N_3O$	Ber.	C 37.83	H 5.40	N 13.23	Cl 11.17	
(317.5)	Gef.	C 37.82	H 5.62	N 13.03	Cl 11.51	

17) 2.4.5-Tris-dimethylamino-azacyclopentadien-3-thion (82)

0.78 g (3 mmol) 39a wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemp. mit einer Lösung von 3.6 g

(15 mmol) Natriumsulfid Nonahydrat in 20 ml Wasser versetzt. Nach 2 h wurde die Wasserphase abgetrennt und noch dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde dann über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein violettes Pulver zurück. Ausb. 0.15 g (22%); schwarz glänzende Plättchen (aus Methanol), Schmp. 143-145°C

$C_{10}H_{18}N_4S$	Ber.	C 53.06	H 8.02	N 24.75
(226.35)	Gef.	C 52.64	H 7.90	N 23.51

18) Umsetzung von 82 mit Tetracyanethylen

Zu einer Lösung von 0.23 g (1 mmol) 82 in 15 ml Methylenchlorid wurde bei -5°C eine Lösung von 0.18 g (1 mmol) Tetracyanethylen in 5 ml Methylenchlorid getropft. Die Lösung entfärbt sich sofort und nach 0.5stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das erhaltene dunkelbraune Öl kristallisierte nach Zugabe von Wasser. Es wurden 90 mg eines amorphen Pulvers erhalten, das sich nicht umkristallisieren ließ. Beim Umfällen aus Methylenchlorid/Ether entstand wiederum ein Öl, und bei der SC an Kieselgel (Chloroform) zersetzte sich das Produkt.

19) S-(2'.4'.5'-Tris-dimethylamino-3-pyrrolio)-1-mercapto-1.2-bis-ethoxycarbonyl-hydrazin-2-id (87)

Analog Versuch 18) aus 0.23 g (1 mmol) 82 und 0.18 g (1 mmol) Azodicarbonsäurediethylester. Der braune ölige Rückstand wurde an Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Methanol 9:1) chromatographiert und ein gelbbraunes Öl gewonnen, das nach einiger Zeit kristallisierte. Das Pulver ließ sich nicht umkristallisieren, deshalb wurde es mit Pentan/Ether gewaschen umd i.Hochvak. getrocknet.
Ausb. 0.24 g (59%); beiges Pulver, Schmp. 132-134°C.

$C_{16}H_{28}N_6O_4S$	Ber.	C 47.98	H 7.05	N 20.98
(400.5)	Gef.	C 47.70	H 6.91	N 21.13

MS (70 eV) m/e = 400 (6%, M^+), 368 (15%), 196 (36%), 72 (16%), 44 (100%).

20) 4-Chlor-2.3.5-tris-dimethylamino-2-ethoxy-2H-pyrrol (97)

0.1 g (4.3 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Ether wurden mit 0.2 g (4.3 mmol) wasserfreiem Ethanol versetzt und 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 1.06 g (4 mmol) 39a und 5 ml wasserfreies Dimethoxyethan zugegeben. Die Suspension wurde 5 d bei Raumtemp. gerührt, dann wurden die Natriumsalze abgefrittet und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückgebliebene braune Öl wurde im Kugelrohrofen destilliert.
Ausb. 0.45 g (41%); gelbbraunes Öl, Sdp. 120°C/0.01 mbar.

$C_{12}H_{23}ClN_4O$	Ber.	C 52.45	H 8.44	N 20.39
(274.8)	Gef.	C 52.38	H 8.63	N 20.16

21) 3-Chlor-2.4-bis-dimethylamino-6-cyano-6-methoxycarbonyl-1-azafulven (105)

Zu einer Lösung von 0.2 g (2 mmol) Cyanessigester in 15 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) wurde bei -10°C 0.05 g (2 mmol) Natriumhydrid gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Gemisch in einen Tropftrichter gefüllt und bei -60°C zu einer Lösung von 0.53 g (2 mmol) 39a in 5 ml DMF getropft. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i.Hochvak. abgezogen. Der rote ölige Rückstand wurde mit 20 ml Wasser versetzt und dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und ein ölig-kristalliner Rückstand erhalten.
Ausb. 0.18 g (32%); dunkelrote hexagonale Säulen (aus Chloroform/Ether), Schmp. 128-130°C.

$C_{12}H_{15}ClN_4O_2$	Ber.	C 50.98	H 5.35	N 19.82
(282.7)	Gef.	C 51.23	H 5.37	N 19.85

22) 3-Chlor-2.4-dimethylamino-6.6-dicyano-1-azafulven (106)

Zu einer Lösung von 0.14 g (2 mmol) Natriumethanolat in 5 ml wasserfreiem Ethanol wurden 0.13 g (2 mmol) Malodinitril gegeben. Nach 30 min wurde das Gemisch in einen Tropftrichter gefüllt und bei -25°C zu einer Lösung von 0.53 g (2 mmol) 39a in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Nach 12stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der rote ölige Rückstand wurde analog Versuch 21) aufgearbeitet.
Ausb. 0.19 g (38%); rote, violett schimmernde Plättchen (aus Methanol), Schmp. 172-173°C.

$C_{11}H_{12}ClN_5$	Ber.	C 52.91	H 4.84	N 28.05
(249.7)	Gef.	C 52.71	H 4.86	N 28.10

23) 3-Chlor-4-dimethylamino-2.5-bis-(α-cyano-α-ethoxycarbonyl-methylen)-3-pyrrolin (107a)

Eine Lösung von 0.2 g (3 mmol) Natriumethanolat in 20 ml wasserfreiem Ethanol wurde mit 0.34 g (3 mmol) Cyanessigsäuremethylester versetzt. Nach 15 min wurde auf -15°C abgekühlt und portionsweise o.4 g (1.5 mmol) 39a zugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand analog Versuch 21) aufgearbeitet.
Ausb. 0.12 g (23%); weinrote Nadeln, die nachdunkeln (aus Methylenchlorid/Pentan), Schmp. 168-169°C.

$C_{16}H_{17}ClN_4O_4$	Ber.	C 52.68	H 4.70	N 15.36
(364.8)	Gef.	C 52.47	H 4.73	N 15.46

24) 3-Chlor-4-dimethylamino-2.5-bis-(α-cyano-α-methoxycarbonyl-methylen)-3-pyrrolin (107b)

Zu einer Lösung von 0.4 g (4 mmol) Cyanessigsäuremethylester in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde bei -10°C 0.1 g

(4 mmol) Natriumhydrid gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde auf -50°C gekühlt und portionsweise 0.53 g (2 mmol) 39a zugegeben. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemp. erwärmt, dann mit 50 ml Wasser versetzt, und die Wasserphase noch zweimal mit je 20 ml Methylenchlorid geschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein dunkelrotes Pulver zurück.
Ausb. 0.11 g (16%); violett schimmernde feine Nädelchen (aus Acetonitril/Ether), Schmp. 200-202°C.

$C_{14}H_{13}ClN_4O_4$	Ber.	C 49.94	H 3.89	N 16.64
(336.7)	Gef.	C 49.64	H 3.95	N 16.81

25) 4-Chlor-5-dimethylamino-2-(α-cyano-α-methoxycarbonylmethylen)-4-pyrrolin-3-on (111)

Analog Versuch 21) aus 0.2 g (2 mmol) Cyanessigester, 0.05 g (2 mmol) Natriumhydrid und 0.53 g (2 mmol) 39a. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel (SC; Laufmittel:Chloroform) chromatographiert.
Ausb. 0.20 g (39%); orangerote Nadeln (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 199-200°C.

$C_{10}H_{10}ClN_3O_3$	Ber.	C 46.98	H 3.94	N 16.44
(255.7)	Gef.	C 46.73	H 4.20	N 16.22

26) 2.4.5-Tris-diethylamino-4-ethoxy-4H-imidazol (93)

Analog Versuch 20) aus 0.1 g (4.3 mmol) Natriumhydrid, 0.2 g (4.3 mmol) wasserfreiem Ethanol und 1.26 g (4 mmol) 11[27] (ohne Zugabe von Dimethoxyethan). Der Niederschlag wurde nach 1 d abgefrittet.
Ausb. 0.91 g (70%); gelbliches Öl, Sdp. 110°C/0.01 mbar (Lit. 27: 97-101°C/0.01 mbar).
Das ^{1}H-NMR-Spektrum war mit dem in Lit. 27 beschriebenen identisch.

27) 2.5-Bis-diethylamino-1.3-diazacyclopentadien-4-on (121)

Analog Versuch 15) aus 1.58 g (5 mmol) 11, (Zugabe der Salzsäure bei -10°C). Als Rohprodukt resultierte ein gelbes Öl, das nach der Destillation im Kugelrohrofen 145-155°C/o.1 mbar) in der Vorlage kristallisierte.
Ausb. 1.05 g (94%); blaßgelbe Kristalle, Schmp. 55-58°C.

$C_{11}H_{20}N_4O$	Ber.	C 58.90	H 8.99	N 24.98
(224.3)	Gef.	C 58.65	H 8.79	N 24.78

28) 2.5-Bis-diethylamino-1.3-diazacyclopentadien-4-thion (126)

Analog Versuch 17) aus 1.58 g (5 mmol) 11 und 3.6 g (15 mmol) Natriumsulfid Nonahydrat (Zugabe bei -30°C).
Ausb. 0.78 g (65%); weinrote Quader (aus Isopropanol), Schmp. 98-99°C

$C_{11}H_{20}N_4S$	Ber.	C 54.97	H 8.39	N 23.31
(240.4)	Gef.	C 54.85	H 8.41	N 23.23

29a) Umsetzung von 121 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat

Analog Versuch 10) aus 0.2 g (1 mmol) 121 und 0.2 g Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Das erhaltene gelbe Öl konnte weder zur Kristallisation gebracht noch säulenchromatographisch an Kieslgel gereinigt werden. Es konnte mit Hilfe des ^{1}H-NMR-Spektrums auch nicht entschieden werden, ob eine O-Alkylierung oder N-Alkylierung stattgefunden hat. Das Produkt wurde verworfen.

b) Umsetzung von 121 mit Methyliodid

Analog Versuch 29a) aus 0.2 g (1 mmol) 121 und 0.14 g (1mmol) Methyliodid. Das Ergebnis entsprach dem von 29a).

30) N.N-Diethyl-(4-diethylamino-5-oxo-imidazolin-2-iminium)-perchlorat (129)

0.22 g (1 mmol) 121 wurden in 3 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und mit 0.2 g 70 proz. Perchlorsäure versetzt. Nach Zugabe von Ether fielen farblose Kristalle aus.
Ausb. 0.23 g (70%); farblose Rhomboeder (aus Acetonitril/Ether), Schmp. 150-151°C.

$C_{11}H_{21}ClN_4O_5$	Ber.	C 40.68	H 6.52	N 17.25
(327.8)	Gef.	C 40.94	H 6.62	N 17.10

31) 2.5-Bis-diethylamino-4-(2'-hydroxyphenyl-imino)-imidazol (136)

0.33 g (1 mmol) 93 und 0,11 g (1 mmol) fein verriebenes o-Aminophenol wurden vermischt und rasch auf 125°C aufgeheizt. Das Gemisch wurde 6 h lang bei dieser Temp. belassen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. blieb ein braunrotes Öl zurück, das allmählich kristallisierte.
Ausb. 0.17 g (54%); orangegelbes Pulver (aus Methylenchlorid/Hexan), Schmp. 77-78°C.

$C_{17}H_{25}N_5O$	Ber.	C 64.73	H 7.99	N 22.20
(315.4)	Gef.	C 64.93	H 8.06	N 22.20

32) 4-Cyanimino-2.5-bis-diethylamino-imidazol (139)

Analog Versuch 31) aus 0.33 g (1 mmol) 93 und 0.08 g (1 mmol) Thioharnstoff (1stdg. Erhitzen, 110°C). Das erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel (SC; Laufmittel: Essigester/Toluol 1:1) chromatographiert.
Ausb. 0.22 g (89%); gelbes Pulver (aus Methylenchlorid/Pentan), Schmp. 116-118°C.

$C_{12}H_{20}N_6$	Ber.	C 58.04	H 8.12	N 33.84
(248.3)	Gef.	C 57.91	H 8.26	N 33.87

33) 2.4.5-Tris-diethylamino-4H-imidazol (140)

Zu einer Suspension von 0.24 g (6.3 mmol) Natriumboranat in 25 ml wasserfreiem Ethanol wurde portionsweise 1.9 g (6 mmol) 11 gegeben. Nach dem Auftauen wurde noch 2 h bei Raumtemp. weitergerührt und anschließend die Natriumsalze abgefrittet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand im Kugelrohrofen destilliert. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß die Temp. 150°C nicht überstieg, da sonst Zersetzung eintrat.
Ausb. 1.02 g (60%); farbloses Öl, das rasch violett wurde, Sdp. 135-140°C/0.01 mbar.

$C_{15}H_{31}N_5$	Ber.	C 64.01	H 11.10	N 24.88
(281.5)	Gef.	C 64.11	H 11.27	N 24.69

34a) Umsetzung von 140 mit Acetylbromid

Eine Lösung von 0.56 g (2 mmol) 140 in 10 ml wasserfreiem Ether wurde bei -40°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.25 g (2 mmol) frisch destilliertem Acetylbromid in 5 ml Ether versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der erhaltene ölige Rückstand ließ sich nicht zur Kristallisation bringen. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum ist zu schließen, daß die C^4-Diethylaminogruppe nicht abgespalten worden ist.

b) Umsetzung von 140 mit Trimethylsilyliodid

Analog Versuch 34a) aus 0.56 g (2 mmol) 140 und 0.4 g (2 mmol) Trimethylsilyliodid. Das Ergebnis entsprach dem von Versuch 34a)

c) Umsetzung von 140 mit Tetrafluoroborsäure

Analog Versuch 34a) aus 0.28 g (1 mmol) 140 und 10 Tropfen Tetrafluoroborsäure-Etherat. Ergebnis wie bei Versuch 34a).

35a) Umsetzung von 140 mit Natriumethanolat

Zu einer Lösung von 0.14 g (2 mmol) Natriumethanolat in 20 ml wasserfreiem Ethanol wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 0.56 g (2 mmol) 140 in 3 ml Ethanol getropft. Nach 2 d wurden 10 ml der Mischung abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und von dem Rückstand ein ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. Das Spektrum entsprach dem von 140. Die andere Hälfte der Reaktionsmischung wurde 10 d stehengelassen, dann das Lösungsmittel abdestilliert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstands war identisch mit dem von 121.

b) Umsetzung von 140 mit n-Butyllithium

Eine Lösung von 0.28 g (1 mmol) 140 in 20 ml THF wurde bei -70°C mit 0.7 ml (1 mmol) 15 proz. Butyllithiumlösung in Hexan versetzt. Es wurde auf -40°C erwärmt und 0.08 g (1 mmol) Acetylchlorid zugegeben. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abdestilliert und ein schwerlösliches graues Pulver erhalten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte ein Produktgemisch an, das nicht aufgetrennt werden konnte.

36) 2.4.5-Tris-diethylamino-4-ethylmercapto-4H-imidazol (145)

Zu einer Suspension von 0.43 g (5 mmol) Natriumethylthiolat in 20 ml wasserfreiem Ether wurden 1.58 g (5 mmol) 11 portionsweise zugegeben. Die Mischung wurde 24 h gerührt, dann der gebildete Niederschlag abgefrittet und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückgebliebene braune Öl wurde im Kugelrohrofen destilliert.
Ausb. 1.14 g (67%); gelbbraunes Öl, das sich allmählich rot färbte, Sdp. 150°C/0.01 mbar.

$C_{17}H_{35}N_5S$	Ber.	C 59.78	H 10.33	N 20.50
(341.6)	Gef.	C 60.34	H 10.35	N 20.26

37) 2.4.5-Tris-diethylamino-4-phenyl-4H-imidazol (146)

Zu einer frisch bereiteten Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 0.05 g (2 mmol) Magnesium und 0.31 g (2 mmol) Brombenzol in 20 ml wasserfreiem Ether) wurde bei 0°C unter Stickstoff eine Lösung von 0.65 g (2 mmol) 93 in 5 ml Ether getropft, wobei sich sofort ein gelber Niederschlag bildete. Die Mischung wurde 48 h bei Raumtemp. belassen, dann das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand noch dreimal mit je 5 ml Ether digeriert. Die Etherlösungen wurden gesammelt, dann das Lösungsmittel abgezogen und das erhaltene Öl im Kugelrohrofen destilliert.
Ausb. 0.35 g (49%); gelbliches Öl, Sdp. 150°C/0.01 mbar. Das Öl zersetzte sich bei Erhitzen über 150°C

$C_{21}H_{35}N_5$ (357.6) Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden.

MS (70 eV): m/e = 357 (10%, M^+), 301 (40%), 285 (100%; M^+-NEt_2), 258 (45%), 224 (41%), 222 (40%), 152 (38%), 77 (31%), 57 (36%).

38) 2.4-Bis-dimethylamino-4.5-diphenyl-4H-imidazol (35b)

Zu einer Lösung von 148 in 20 ml Methylenchlorid wurden bei -20°C 5 ml 40 proz. wäßrige Dimethylaminlösung gegeben. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit 20 ml Methylenchlorid verdünnt, dann die Wasserphase abgetrennt und die organische Phase noch einmal mit 20 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene braune Öl an Kieselgel (SC; Laufmittel: Essigester/Toluol 1:1) chromatographiert.
Ausb. 0.83 g (90%), gelbes Öl, das allmählich erstarrte, Schmp. 124-126°C.

$C_{19}H_{22}N_4$ (306.4)	Ber.	C 74.48	H 7.23	N 18.29
	Gef.	C 74.81	H 7.00	N 18.24

39) 2.4-Bis-diethylamino-4.5-diphenyl-4H-imidazol (35c)

Analog Versuch 38) aus 1 g (3 mmol) 148 und 5 ml Diethylamin. Ausb. 0.47 g (43%), gelbes Öl, nicht destillierbar,

$C_{23}H_{30}N_4$ (362.5) Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden.

MS (70 eV): m/e = 362 (12%; M^+), 290 (31%; M^+-NEt_2), 258 (20%), 132 (31%), 105 (100%), 91 (27%), 77 (47%)

40) Umsetzung von 35b mit Acetylbromid

Eine Lösung von 0.61 g (2 mmol) 35b in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wurde bei -40°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.25 g (2 mmol) frisch destilliertem Acetylbromid in 5 ml wasserfreiem THF versetzt. Beim Auftauen auf Raumtemp. fiel ein gelber Niederschlag aus, der abgefrittet wurde. Aus der Mutterlauge konnte nach Abkülen auf 0°C noch weiteres Material gewonnen werden. Die erhaltenen 0.37 g des gelben Pulvers wurden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und mit 0.12 g (1 mmol) Natriumperchlorat versetzt. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein hellgelber Schaum zurückblieb.
Ausb. 0.34 g (42%) 150 (2.4-Bis-(diethylamino)-4.5-diphenyl-4H-imidazolium-perchlorat (150)), blaßgelbe hexagonale Prismen (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 144-146°C.

$C_{19}H_{23}ClN_4O_4$ (406.9)

Ber.	C 56.08	H 5.70	N 13.77
Gef.	C 55.98	H 5.75	N 13.83

41) Umsetzung von 35b mit Trimethylsilyliodid

Analog Versuch 40) aus 0.3 g (1 mmol) 35b und 0.2 g (1 mmol) Trimethylsilyliodid.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts stimmte mit dem von 150 überein.

42) 2.5-Bis-diethylamino-4-(4'-oxo-3',5'-di-tert-butyl-2.5-cyclohexadien-1-yliden)-4H-imidazol (157)

Zur Lösung von 0.62 g (3 mmol) Di-tert-butylphenol in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wurden bei Raumtemp. 0.34 g (3 mmol) Kalium-tert-butylat gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurde auf 0°C gekühlt und unter Stickstoff portionsweise 0.95 g (3 mmol) 11 zugefügt. Die Mischung wurde auf Raumtemp. erwärmt und 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein violettes Öl erhalten, das an Kieselgel (Laufmittel: Essigester) chromatographiert wurde.
Ausb. 0.17 g (14%); violettes Öl.
Das Öl wurde in Methanol gelöst und mit viel Wasser versetzt, wobei wenige mg eines feinen violetten Pulvers gewonnen werden konnten.

$C_{25}H_{40}N_4O$ (412.6) — Das Produkt konnte nicht analysenrein gewonnen werden.

MS (70 eV): m/e = 619 (100%; $M^+ + C_{14}H_{23}O$), 412 (29%; M^+), 397 (22%), 57 (14%).

43) 2.4-Bis-diethylamino-5-(3.5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-1.3-diazacyclopentadienylium-perchlorat (158)

Das violette ölige Rohprodukt 157 (s. Versuch 42) wurde in 5 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und tropfenweise mit 0.5 ml 70 proz. Perchlorsäure versetzt. Dann wurde mit 15 ml Methylenchlorid verdünnt und mit 10 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und ein gelbbraunes Öl erhalten, das nach Zugabe von Ether kristallisierte.
Ausb. 0.44 g (29%); farblose schmale Plättchen (aus Chloroform/Ether), Schmp. 168-170°C.

$C_{25}H_{41}ClN_4O_5$ (513.1)

	C	H	N
Ber.	58.52	8.06	10.92
Gef.	58.31	8.37	10.71

44) 5.6.7.8-Tetrachlor-2.4-bis-(diethylamino)-1.3-diaza-fulvalen (172)

Zu einer Suspension von 0.12 g (5 mmol) Natriumhydrid in 10 ml wasserfreiem Benzol und 1 ml wasserfreiem Diglyme (als Lösungsvermittler) wurden unter Stickstoff bei 0°C 0.87 g (4.2 mmol) fein verriebenes Tetrachlorcyclopentadien gegeben. Nach 2 min wurde eine Lösung von 1.33 g (4.2 mmol) 11 in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid zugetropft und gleichzeitig schnell auf -50°C gekühlt. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt, das Gemisch 3 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit 30 ml Methylenchlorid verdünnt. Die organische Phase wurde mit 30 ml 0.01N Salzsäure, dann mit 30 ml Wasser geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. blieb ein braunviolettes Öl zurück, das an Kieselgel (SC; Laufmittel: Toluol) chromatographiert wurde.
Ausb. 0.58 g (34%); braunschwarzes glitzerndes Pulver (aus Methanol/Wasser), Schmp. 134-136°C.

$C_{16}H_{20}Cl_4N_4$	Ber.	C 46.85	H 4.92	N 13.66
(410.2)	Gef.	C 47.36	H 5.08	N 13.31

45) Umsetzung von 11 mit Tetraphenylcyclopentadienyl-natrium

Analog Versuch 44) aus 0.08 g (3.3 mmol) Natriumhydrid, 1.1 g (3 mmol) 177 (1 h bei Raumtemp.) und 0.95 g (3 mmol) 11 (vor dem Aufarbeiten wurde die Mischung noch 1 h auf 80°C erhitzt). Das blaue ölige Rohprodukt wurde durch Zugabe von Wasser zur Kristallisation gebracht. Nach fraktioniertem Umfällen aus Methanol/Wasser trat allmählich Zersetzung ein; die noch vorhandene Ausgangsverbindung 177 ließ sich auf diese Weise nicht abtrennen. SC an Kieselgel (SC; Laufmittel: Cyclohexan/Triethylamin 7:1).
1. Fraktion: 0.06 g, violettes Pulver, Tetracyclon
(Das IR-Spektrum stimmt mit dem in Lit. 3 beschriebenen überein)
mehrere blaue Fraktionen: Zersetzungsprodukte

46a) Umsetzung von 93 mit Tetraphenylcyclopentadien

Analog Versuch 31) mit 0.33 g (1 mmol) 93 und 0.37 g (1 mmol) 177. Ergebnis wie bei 45.

b) Umsetzung von 93 mit Inden

Analog Versuch 31) mit 0.33 g (1 mmol) 93 und 0.12 g (1 mmol) Inden. Rotes Öl. Weder zur Kristallisation zu bringen, noch durch SC an Kieselgel zu reinigen.

47) 2.4-Bis-diethylamino-6-phenyl-1.3-diazafulven (179a)

Analog Versuch 37) aus Benzylmagnesiumchlorid (0.05 g (2 mmol) Magnesium, 0.28 g (2 mmol) Benzylchlorid) und 0.65 g (2 mmol) 93. Der ölige Rückstand wurde zur Reinigung an Kieselgel (SC; Laufmittel Ether/Toluol 1:1) chromatographiert. Ausb. 0.46 g (77%); gelbes Öl, Sdp. 215-225°C/0.01 mbar (Kugelrohrdestillation).

$C_{18}H_{26}N_4$	Ber.	C 72.44	H 8.78	N 18.77
(298.4)	Gef.	C 72.30	H 9.14	N 18.52

48) 2.4-Bis-diethylamino-6-(p-chlor-phenyl)-1.3-diazafulven (179b)

Analog Versuch 37) aus p-Chlorbenzylmagnesiumchlorid (0.05 g (2 mmol) Magnesium, 0.35 g (2.2 mmol) p-Chlor-benzylchlorid) und 0.65 (2 mmol) 93. SC: Kieselgel (Laufmittel: Essigester/Aceton, anschließend Methanol; Substanz haftete fest an Kieselgel).
Ausb. 0.25 g (38%) gelbes Öl, das teilweise kristallisierte.

$C_{18}H_{25}ClN_4$	Ber.	C 64.95	H 7.57	N 16.83
(332.9)	Gef.	C 64.61	H 7.76	N 16.77

49) 2.4-Bis-diethylamino-6-(α-naphthyl)-1.3-diazafulven (179c)

Analog Versuch 37) aus α-Naphthyl-methyl-magnesiumchlorid (0.05 g (2 mmol) Magnesium, 0.39 g (2 mmol) α-Chlor-methylnaphthalin) und 0.65 g (2 mmol) 93. SC: Kieselgel (Laufmittel: Essigester/Toluol 1:1).
Ausb. 0.2 g (29%); gelbes Öl, das teilweise zum Kristallbrei erstarrt, nicht destillierbar.

$C_{22}H_{28}N_4$	Ber.	C 75.82	H 8.10	N 16.08
(348.5)	Gef.	C 76.22	H 8.16	N 16.00

50) 2.4-Dioxo-hexansäureethylester (188b)

Zu einer Natriumalkoholatlösung (aus 3.45 g (0.15 mmol) Natrium in 60 ml wasserfreiem Ethanol) wurden bei -20°C 22 g (0.15 mmol) Oxalester, dann 10.8 g (0.15 mmol) 2-Butanon getropft.Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp.wurde das Lösungsmittel abgezogen,der Rückstand in 30 ml warmem Wasser aufgenommen und bis zur sauren Reaktion mit 2N Salzsäure versetzt.Anschließend wurde fünfmal mit je 20 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Öl wurde i.Vak. destilliert.
Ausb. 10.5 g (41%); gelbliches Öl; Sdp. 85°C/0.1 mbar

$C_8H_{12}O_4$	Ber.	C 55.81	H 7.03	
(172.2)	Gef.	C 55.52	H 6.88	

51a) Umsetzung von Acetonoxalester mit Dimethylamin

In einer Lösung von 1.6 g (10 mmol) Acetonoxalester in 20 ml Methylenchlorid werden bei 0°C 0.6 ml (10 mmol) Dimethylamin kondensiert. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand untersucht. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ließ auf das Dimethylammoniumsalz des Acetonoxalesters schließen ($(CDCl_3)$,δ[ppm]: 2.7 (s;6H,N-CH_3))

b) 7.9 g (50 mmol) Acetonoxalester wurden in 20 ml Benzol gelöst, 2 Spatelspitzen Toluolsulfonsäure zugegeben und bei 0°C 5 ml (81 mmol) Dimethylamin einkondensiert. Die Mischung wurde 5 h lang unter Rückfluß am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Als Rückstand blieben nur wenige Tropfen eines Öls zurück, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum zwar auf das erwartete Produkt passen könnte, jedoch waren die Ausbeuten so gering, daß es verworfen wurde.

52) 4-Ethoxy-2-oxo-3-hexensäureethylester (189a)

10.3 g (60 mmol) 188b, 8.9 g (60 mmol) Orthoameisensäureester, 0.59 g (11 mmol) Ammoniumchlorid (als Katalysator) und 15 ml wasserfreier Ethanol wurden 10 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde 60 ml Ether zugegeben und mit Wasser, dann mit gesättigter Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsaulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i.Vak. destilliert.
Ausb. 10.5 g (87%); blaßgelbes Öl; Sdp. 120°C/10 mbar

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber.	C 59.99	H 8.06
(200.2)	Gef.	C 60.09	H 8.29

53) 4-Ethoxy-2-oxo-3-pentensäureethylester (189a)

Analog Versuch 52) aus 31.6 g (0.2 mol) Acetonoxalester (188a), 30 g (0.2 mol) Orthoameisensäureester, 2.5 g (0.05 mol) Ammoniumchlorid und 50 ml Ethanol.
Ausb. 29.4 g (79%); gelbes Öl, Sdp. 127-129°C/10 mbar
(Lit.[162] 127-129°C/11mm)

54) 4-Dimethylamino-2-oxo-3-pentensäureethylester (190a)

Zu einer Lösung von 20 g (0.11 mol) 189a in 20 ml Methylenchlorid wurden bei -20°C 8.0 ml (0.13 mol) Dimethylamin kondensiert. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das

Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i.Vak. destilliert. Ausb. 15.7 g (77%), orangegelbes Öl, Sdp. 172-175°C/0.1 mbar (Lit.[31] 170°C/o.15 mbar)

$C_9H_{15}NO$	Ber.	C 58.36	H 8.16	N 7.56
(185.2)	Gef.	C 58.34	H 8.44	N 7.47

55) 4-Dimethylamino-2-oxo-3-hexensäureethylester (190b)

Analog Versuch 54) aus 10 g (50 mmol) 189b, 3.7 ml (60 mmol) Dimethylamin.
Ausb. 7.4 g (74%); gelbes Öl, Sdp. 150°C/0.1 mbar

$C_{10}H_{17}NO_3$	Ber.	C 60.28	H 8.60	N 7.03
(199.3)	Gef.	C 60.49	H 8.66	N 6.79

56) Umsetzung von 190 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat

a) 190a:

1.85 g (10 mmol) 190a und 1.9 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf -70°C wurden 1.2 ml (20 mmol) Dimethylamin zugegeben und dann 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung wurde mit 0.5 ml Triethylamin versetzt und 2 d gerührt. Nach Zugabe von 1.2 g (10 mmol) Natriumperchlorat wurde das Gemisch noch weitere 2 h kräftig gerührt. Anschließend wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der öligkristalline Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 0.4 g (15%), beige Nadeln (184), Schmp. 166-167°C (Lit.[31]: 160-162°C)

$C_9H_{15}ClN_2O_5$	Ber.	C 40.54	H 5.67	N 10.51
(266.7)	Gef.	C 40.54	H 5.61	N 10.25

b) 190b:

Analog Versuch 56a) aus 1.9 g (10 mmol) 190b und 1.9 g Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Das nach Abziehen des

Lösungsmittels erhaltene Öl wurde mit Hilfe des ^{1}H-NMR-Spektrums charakterisiert (s. Tabelle 44). Nach Behandlung des Rohprodukts mit 0.6 ml (10 mmol) Dimethylamin und 1.2 g (10 mmol) Natriumperchlorat (analog Versuch 56a) resultierte wieder ein Öl, das nicht kristallisierte und sich bei der SC an Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) zersetzte.

57) Umsetzung von 184 mit Basen

a) mit Natriumhydrid

0.27 g (1 mmol) 184 wurden portionsweise zu einer Suspension von 0.04 g (1.7 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Dimethoxyethan gegeben. Nach 10stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde auf -30°C abgekühlt, von den Natriumsalzen abgefrittet und von der erhaltenen violetten Lösung ein Massenspektrum und UV/VIS-Spektren aufgenommen. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein tiefviolettes Öl zurück, das sich nach 30 min braun färbte. Die Lösung des violetten Öls konnte mit einem Überschuß an Natriumhydrid im Kühlschrank 4-5 h ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden.

$C_9H_{14}N_2O$
(166.2)

MS (70 eV): m/e = 166 (100%; M^+), 151 (15%), 137 (9%), 122 (15%), 82 (15%).

b) mit Triethylamin

0.27 g (1 mmol) 184 wurden bei Raumtemp. mit 6.06 g (60 mmol) Triethylamin versetzt. Nachdem keine Farbänderung zu erkennen war, wurde 3 h auf 100°C erhitzt. Es bildete sich ein schwarzer Teer, der verworfen wurde.

c) mit Lithiumdiisopropylamid

Eine Lösung von Lithiumdiisopropylamid (aus 0.7 ml (1 mmol) n-Butyllithium und 0.1 g (1 mmol) Diisopropylamin) in 10 ml THF wurden portionsweise mit 0.27g (1 mmol) 184 versetzt. Keine Farbänderung.

58) N.N-Dimethyl-(3.5-bis-dimethylamino-5-ethoxycarbonyl-2-methyl-2-cyclopenten-iminium)-perchlorat (197)

Eine Lösung von 1.59 (8 mmol) 190b und 2.56 g (30 mmol) Dimethylformamidchlorid in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde 7 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel zur Hälfte abgezogen, dann auf 0°C gekühlt und 1.55 ml (25 mmol) Dimethylamin eingeleitet. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 3.5 g (29 mmol) Natriumperchlorat in 15 ml Wasser zugegeben und kräftig gerührt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (SC; Laufmittel: Chloroform/Methanol 1:1) chromatographiert.
Ausb. 1.74 g (57%); farblose Nadeln (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 138°C

$C_{15}H_{28}ClN_3O_6$	Ber.	C 47.18	H 7.39	N 11.00
(381.9)	Gef.	C 46.95	H 7.32	N 10.98

59) 1.1.6.6-Tetrakis- dimethylamino-3.4-dioxo-1.5-hexadien (199b)

1 g (3.5 mmol) 198[163] wurden in 30 ml wasserfreiem Ether bei -70°C mit 10 ml (0.16 mol) Dimethylamin versetzt und die Mischung 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgefäß 2 d stehengelassen, dann die entstandenen gelben Kristalle abfiltriert und mit Ether gewaschen.
Ausb. 0.87 g (88%); gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Pentan), Zers.-P. 150°C.

$C_{14}H_{26}N_4O_2$	Das Produkt konnte nicht analysenrein
(282.4)	erhalten werden.

60) 3.3'-Bis-(3-ethoxy-N.N-dimethyl-propeniminium-tetrafluoroborat) (200)

Analog Versuch 10) aus 0.57g (2 mmol) 199b, 0.76g (4 mmol)

Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Reaktionsdauer 2 h. Nach Zugabe von Ether entstand ein Niederschlag, der abfiltriert wurde.
Ausb. 0.45 g (44%); farblose Kristalle (aus Acetonitril/Ether), Schmp. 177-178°C

$C_{18}H_{36}B_2F_8N_4O_2$	Ber.	C 42.05	H 7.06	N 10.90
(514.1)	Gef.	C 42.04	H 6.99	N 10.84

61) 4-Dimethylamino-2-oxo-4-phenyl-3-aza-3-butensäure-ethylester (202a)

Zu einer Lösung von 1.2 g (9 mmol) Oxalsäureesterchlorid in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde bei -50°C 0.92 g (9 mmol) Triethylamin und 1.34 g (9 mmol) N.N-Dimethylbenzamidin zugegeben. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit 10 ml Methylenchlorid verdünnt und mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand im Kugelrohrofen destilliert.
Ausb. 1.21 g (54%), gelbliches Öl, das kristallisierte, Schmp. 60-62°C, Sdp. 150-165°C/0.1 mbar.

$C_{13}H_{16}N_2O_3$	Ber.	C 62.89	H 6.50	N 11.28
(248.3)	Gef.	C 62.87	H 6.68	N 11.22

62) N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-3-ethoxycarbonyl-1-phenyl-2-aza-2-propeniminium)-perchlorat (203)

a) 0.99 g (4 mmol) 202a und 0.76 g (4 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in 15 ml Methylenchlorid 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen und 1.35 g (93%) des Alkylierungsprodukts als braunes Öl erhalten.

b) Das Öl wurde in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei -70°C mit 0.3 ml (5 mmol) Dimethylamin ver-

setzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurden 0.61 g (5 mmol) Natriumperchlorat zugegeben und noch 3 h weitergerührt. Der Niederschlag wurde dann abgefrittet und nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelblicher fester Rückstand erhalten. Ausb. 0.77 g (51%); farblose Plättchen (aus Isopropanol), Schmp. 127-128°C.

$C_{15}H_{22}ClN_3O_6$	Ber.	C 47.94	H 5.90	N 11.18
(375.8)	Gef.	C 48.17	H 5.92	N 10.94

63) N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-1.3-diphenyl-2-aza-2-propeniminium)-perchlorat (206)

a) Umsetzung von 203 mit Natriummalonester

In eine Lösung von Natriumethanolat (aus 0.12 g (5 mmol) Natrium und 30 ml wasserfreiem Ethanol) wurden bei Raumtemp. 0.8 g (5 mmol) frisch destillierter Malonsäurediethylester gegeben und anschließend 1.9 g (5 mmol) 203 zugefügt. Die Mischung wurde 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und dreimal mit je 15 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Ausb. 0.55 g (29%) 206; farblose Kristalle, Schmp. 172°C

$C_{18}H_{22}ClN_3O_4$	Ber.	C 56.92	H 5.84	N 11.06
(379.8)	Gef.	C 57.10	H 5.91	N 10.75

b) Umsetzung von 203 mit Hydroxylamin

Analog Versuch 63a) aus 0.12 g (5 mmol) Natrium, 0.41 g (2.5 mmol) Hydroxylammoniumsulfat und 1.9 g (5 mmol) 203. Ausb. (roh) 0.45 g (24%), gelbliche Kristalle: (206).

64) N.N-Dimethyl-(1.5-bis-dimethylamino-5-aza-2.4-pentadieniminium)-perchlorat (213)

2.28 g (10 mmol) 210a wurden mit 1.14 g (10 mmol) 1.1-Bis-dimethylamino-ethylen in 40 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid 2.5 h auf 55-60°C erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (i.Hochvak.) erhaltene Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.
Ausb. 1.75 g (59%); gelbe Nadeln, Schmp. 118-120°C.

$C_{10}H_{21}ClN_4O_4$	Ber.	C 40.47	H 7.13	N 18.88
(296.8)	Gef.	C 40.59	H 7.31	N 18.68

65) 2-Diethylphosphono-4-pyridincarbonsäureethylester (217a)

1.75 g (7 mmol) Phosphonester 215a wurden in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 20 ml HMPT mit 0.17 g (7 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde 1.59 g (7 mmol) 210a portionsweise zugegeben und 15 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 40 ml Wasser zugegeben und dreimal mit je 20 ml Toluol geschüttelt. Die organische Phase wurde dann dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Das erhaltene gelbe Öl wurde im Kugelrohrofen destilliert.
Ausb. 0.68 g (34%); gelbes Öl, Sdp. 150-160°C/0.01 mbar.

$C_{12}H_{18}NO_5P$	Ber.	C 50.18	H 6.32	N 4.88
(287.3)	Gef.	C 50.45	H 6.35	N 5.00

66) 2.4-Pyridindicarbonsäure-diethylester (217b)

0.93 g (5 mmol) Glutaconsäurediethylester (215b) wurden in 30 ml wasserfreiem DMF gelöst und mit 0.12 g (5 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde eine Lösung von 1.14 g (5 mmol) 210a in 10 ml wasserfreiem DMF zugetropft und 2 h lang auf 60-70°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Hochvak. abgezogen und

der ölige Rückstand an Kieselgel (Laufmittel: Essigester) chromatographiert.
Ausb. 0.4 g (36%); gelbes Öl, Sdp. 120-140°C/0.01 mbar (Kugelrohrdestillation).

$C_{11}H_{13}NO_4$	Ber.	C 59.19	H 5.87	N 6.28
(223.2)	Gef.	C 59.02	H 6.08	N 6.22

67) 3.5-Bis- dimethylamino -pyrazol (231)

4.6 g (20 mmol) 230 wurden in 40 ml Eisessig gelöst und mit 3.0 g (60 mmol) Hydrazinhydrat versetzt. Das Gemisch wurde 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit 45 ml 2N Natronlauge aufgenommen und fünfmal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Methylenchloridphase wurde über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand im Kugelrohrofen destilliert (180-200°C/0.01 mbar).
Ausb. 0.83 g (27%); farbloses Öl, das kristallisierte, Schmp. 108-110°C.

$C_{17}H_{14}N_4$	Ber.	C 54.52	H 9.15	N 36.33
(154.2)	Gef.	C 53.96	H 9.14	N 36.14

68) 4.4-Dichlor-3.5-bis- dimethylamino -4H-pyrazol (232)

0.31 g (2 mmol) 231 wurden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 0.61 g (4.5 mmol) frisch destilliertem Sulfurylchlorid versetzt. Dann wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Der orangefarbene Rückstand wurde in wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen und mit Ether ausgefällt.
Ausb. 0.1 g (20%); orangegelbe Prismen (aus Methylenchlorid/Ether)

$C_7H_{13}N_4Cl_3$	Ber.	C 32.39	H 5.04	N 21.58
(259.6)	Gef.	C 31.58	H 4.91	N 20.99

69) 4.4-Dichlor-3.5-bis-(p-methoxyphenyl)-4H-pyrazol (233a)

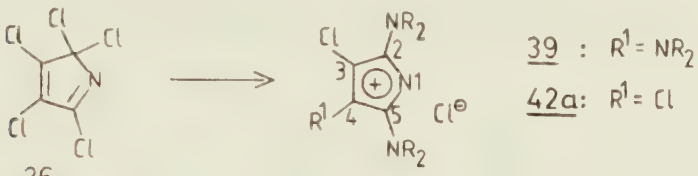
Zu einer Lösung von 1.7 g (6 mmol) 229a[176-178] in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei -70°C 1.4 g (13 mmol) tert-Butylhypochlorid[179] getropft. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen. Es verblieb ein rötlicher fester Rückstand, der mit wasserfreiem Methylenchlorid gewaschen wurde.

Ausb. 0.61 g (29%); rotes Pulver (nicht umkristallisierbar), Schmp. 180-185°C (entfärbt sich); 212-215°C (Zers.).

$C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_2$	Ber.	C 58.47	H 4.04	N 8.02
(349.2)	Gef.	C 58.32	H 4.58	N 7.73

D) Zusammenfassung

1) Perchlor-2H-pyrrol (26) läßt sich in stabile Azacyclopentadienylium-Salze überführen:



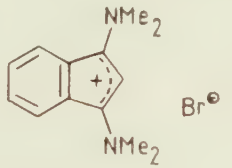
26

39 : $R^1 = NR_2$

42a: $R^1 = Cl$

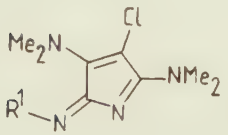
Mit drei Äquivalenten Trimethylsilyldialkylamin gelangt man zu 3-Chlor-2.4.5-tris-dialkylamino-azacyclopentadienylium-chlorid (39). Mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyldimethylamin erhält man 3.4-Dichlor-2.5-bis-dimethylamino-azacyclopentadienylium-chlorid (42a).

2) Während es nicht gelang, Perhalogen-cyclopentadiene in stabile Abkömmlinge des Cyclopentadienyl-Kations zu überführen, ist doch ein Benzoderivat davon herstellbar: Aus 1.1.3-Tribrominden (44) entsteht durch Einwirkung von Trimethylsilyldimethylamin 1.3-Bis-dimethylamino-indenylium-bromid (45).

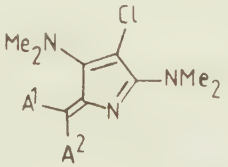


45

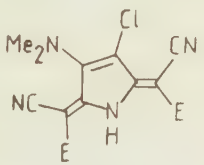
3) 3-Chlor-2.4.5-tris-dimethylamino-azacyclopentadienylium-chlorid (39a) reagiert mit primären Aminen und CH-aciden Verbindungen am C-5. Es entstehen u.a. Pyrrolimine (51, 55 und 56) und 1-Azafulvene (105 und 106).



51

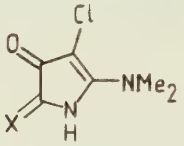


105

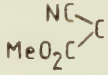


107

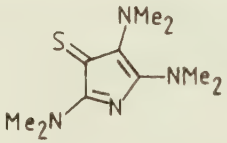
Bei der Einwirkung eines Überschusses von Cyanessigester auf 39a bildet sich ein 3-Pyrrolin (107). Das Pyrrolimin 51 und das Fulven 105 lassen sich in 4-Pyrrolin-3-one (61 und 111) umwandeln.



61 : X= R^1-N

111 : X= 

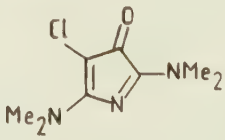
4) 39a reagiert mit Natriumsulfid am C-3 zum Tris-dimethylamino-azacyclopentadien-3-thion (82). Die Umsetzung von



82

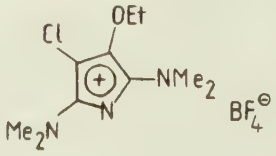
82 mit Azodicarbonester liefert ein Produkt, für das die Struktur eines Dipols (87) vorgeschlagen wird.

5) Bei der Hydrolyse von 39a im sauren Milieu entsteht ein Azacyclopentadienon (73). Im Gegensatz zu den Umsetzungen



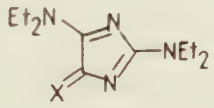
73

mit Aminen und methylenaktiven Verbindungen, die am C-5 erfolgen, findet der Angriff des Wassers am C-4 von 39a statt. Die Alkylierung von 73 führt zu einem neuen Azacyclopentadienyliumsalz (80).



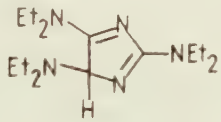
80

6) Bei der partiellen Hydrolyse bzw. Thiolyse des 2.4.5-Tris-diethylamino-1.3-diazacyclopentadienylium-chlorids (11) entsteht ein Diazacyclopentadien-4-on (121) bzw. Diazacyclopentadien-4-thion (126).



121 : X= O
126 : X= S

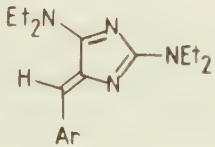
7) Die Reduktion des Diazacyclopentadienylium-chlorids 11 mit Natriumboranat ergibt 2.4.5-Tris-diethylamino-4H-imidazol (140) das sich überraschenderweise nicht in das entsprechende 1H-Imidazol umlagert.



140

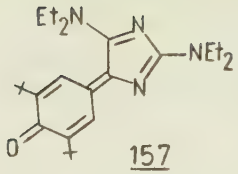
Ein weiteres 4H-Imidazol (146) entsteht aus einem Derivat von 11, dem Amidacetal 93, durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid.

8) Durch Umsetzung von Aralkyl-Grignard-Verbindungen mit dem Amidacetal 93 gelangt man zu neuen 6-Aryl-1.3-diaza-fulvenen (179).

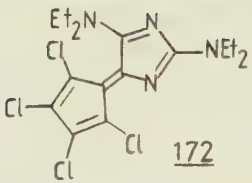


179

9) Bei der Umsetzung des Diazacyclopentadienylium-Chlorids 11 mit 2.6-Di-tert-butylphenol entsteht ein Diazafulven-derivat (157) mit Chinonmethid-Struktur; Tetrachlor-cyclopentadien und 11 reagieren zu einem blauen 1.3-Di-azafulvalen (172).

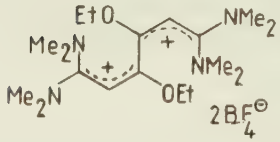


157

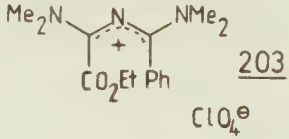


172

10) Den Aza- und Diazacyclopentadienylium-Salzen sind neue akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze (200) und Azavinamidiniumsalze (203) an die Seite zu stellen.

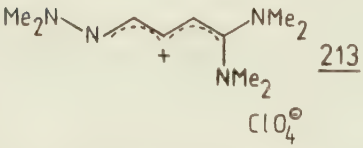


200



203

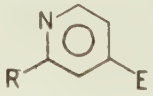
11) Aus [2-(Dimethylhydrazono)-ethyliden]-dimethylammoniumperchlorat (210a) entsteht mit 1.1-Bis-dimethylaminoethylen ein Azapentamethinium-Salz (213).



213

R = E, $PO(OEt)_2$

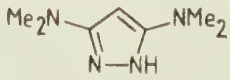
E = CO_2Et



217

Mit den Natriumsalzen von 1.3-akzeptorsubstituierten Propenen setzt sich 210a über Hexatriene zu Pyridinen (217a, 217b) um.

12) Aus 1.3-Dichlor-3-dimethylamino-N.N-dimethyl-propeniminium-chlorid (230) entsteht mit Hydrazin das 3.5-Bis-dimethylamino-pyrazol 231, das sich als Ausgangsver-



231

bindung für die Synthese von 1.2-Diazacyclopentadienylium-Salzen anbietet.

E) Literaturverzeichnis

1) E.Hückel, Z.Physik 70, 204 (1931).

2) R.Breslow, Chem.Eng.News 43, 90 (1965).

3) R.Breslow, Acc.Chem.Res. 1973, 393.

4) R.Breslow, J.Brown und J.J.Gajewski, J.Am.Chem.Soc. 89, 4383 (1967).

5) R.Breslow, Angew.Chem. 80, 573 (1968).

6) R.Breslow und M.Douek, J.Am.Chem.Soc. 90, 2698 (1968).

7) R.Breslow, Pure Appl.Chem. 28, 111 (1971).

8) E.Bartmann, Dissertation, Universität München 1978.

9) M.P.Cava und M.J.Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds in: Organic Chemistry, Vol. 10, Academic Press, New York 1967.

10) C.Y.Lin und A.Krautz, Chem.Commun. 1972, 1111.

11) A.Krautz, C.Y.Lin und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 95, 2744 (1973).

12) O.L.Chapman, C.L.McIntosh und J.Pacansky, J.Am.Chem. Soc. 95, 615 (1973).

13) O.L.Chapman, D.De La Cruz, R.Roth und J.Pacansky, JAm.Chem.Soc. 95, 1337, (1973).

14) K.Ziegler und B.Schnell, Liebigs Ann.Chem. 445, 266 (1925).

15) M.Saunders, R.Berger, A.Jaffe, J.M.McBride, J.O'Neill, R.Breslow, J.M.Hoffman Jr., C.Perchonok, E.Wasserman, R.SHutton und V.J.Kuck, J.Am.Chem.Soc. 95, 3017 (1973).

16) R.Breslow und H.W.Chang, J.Am.Chem.Soc. 88, 3727 (1966).

17) R.Breslow, R.Hill und E.Wasserman, J.Am.Chem.Soc. 86 5349 (1964).

18) R.Breslow, H.W.Chang und W.A.Yager, J.Am.Chem.Soc. 85, 2033 (1963).

19) H.Kurreck und W.Broser, Chem.Ber. 98, 11 (1965).

20) W.Broser, H.Kurreck und P.Siegle, Chem.Ber. 99, 2246 (1966).

21) W.Broser, H.Kurreck und P.Siegle, Chem.Ber. 100, 788 (1967).

22) W.Broser, H.Kurreck und P.Siegle, Chem.Ber. 101, 69 (1968).

23) R.Hoffmann, Chem.Commun. 1969, 240.

24) R.Gompper und G.Seybold in "Aromaticity, Pseudo-Aromaticity" E.D.Bergman und B.Pillman (Herausgeber), The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, S.215.

25) Literaturübersicht: T.Bally und S.Masamune, Tetrahedron 36, 343 (1980).

26) H.Baumgärtel und H.Zimmermann, Chem.Ber. 99, 843 (1966).

27) K.Bichlmayer, Dissertation, Universität München 1979.

28) M.J.S.Dewar in "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry",McGraw-Hill, New York 1969.

29) R.Gompper und H.-U.Wagner, Angew.Chem. 88, 389 (1976).

30) H.Kuhn, Angew.Chem. 71, 93 (1959).

31) R.Sobotta, Dissertation, Universität München 1979.

32) R.Brehme und H.E.Nikolajewski, Z.Chem. 8, 226 (1968).

33) H.McNab, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1978, 1023.

34) H.McNab, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1980, 2200.

35) Th.Severin, R.Adam und H.Lerche, Chem.Ber. 108, 1756 (1975).

36) Th.Severin und H.Poehlmann, Chem.Ber. 110, 491 (1977).

37) H.Lerche und Th.Severin, Chem.Ber. 111, 1195 (1978).

38a) Th.Severin, H.Lerche und L.Mayring, Chem.Ber. 113 970 (1980).

38b) Th.Severin und H.Pehr, Chem.Ber. 112, 3559 (1979).

39) R.Anschütz und G.Schroeter, Liebigs Ann.Chem. 295, 67 (1897).

40) G.Mazzara, Gazz.Chim.Ital. 32 II, 30 (1902).

41) H.Holtschmidt, E.Degener, H.G.Schmelzer, H.Tarnow und W.Zecher, Angew.Chem. 80, 942 (1968); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 7, 856 (1968).

42) G.W.Brooke, R.D.Chambers, W.K.R.Musgrave, R.A.Storey und J.Yeadon, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 162.

43) K.-H.Büchel und H.Erdmann, Chem.Ber. 109, 1625 (1976).

44) K.-H.Büchel und H.Erdmann, Chem.Ber. 109, 1638 (1976).

45) Bayer AG (Erf. H.Vollmann, F.Baumann und B.Bienert), US-Pat. 2,701,252 (1. Febr. 1955), [Chem.Abstr. 49, 10374b (1955)].

46) R.Weiß und K.Schloter, Tetrahedron Lett. 1975, 3491.

47) G.H.R.Seitz und G.Arndt, Synthesis 1976, 692.

48) E.A.V.Ebsworsh und H.J.Erneleus, J.Chem.Soc. 1958, 2150.

49) O.Mjörne, Svensk.Kem.Tid. 62, 120 (1950). [Chem.Abstr. 44, 9342e (1950)].

50) W.J.Middleton und E.M.Bingham, Org.Synth. 57, 51 (1977), Fußnote 4.

51) H.-U.Wagner, persönliche Mitteilung.

52) C.Roussel, M.Chanou und J.Metzger, Tetrahedron Lett. 1971, 1861.

53) E.M.Arnett und J.M.Bollinger, J.Am.Chem.Soc. 86, 4729 (1964).

54) A.Linden, C.Roussel, T.Liljefors, M.Chapman, R.E.Carter, J.Metzger und J.Sandstrom, J.Am.Chem.Soc. 98, 2853 (1976).

55) T.T.Tidwell, Tetrahedron 34, 1855 (1978).

56) P.F.Clark, J.A.Elvidge und R.P.Linstead, J.Chem.Soc. 1953, 3593.

57) H.Kuhn, Helv.Chim.Acta 31, 1441 (1948).

58) H.Kuhn, Z.Elektrochem. 53, 165 (1949).

59) F.Straus, L.Kollek und W.Heyn, Chem.Ber. 63, 1868 (1930).

60a) E.B.Knott, J.Chem.Soc. 1951, 1024.

60b) E.B.Knott und L.A.Williams, J.Chem.Soc. 1951, 1586.

61) K.Bodendorf und R.Mayer, Chem.Ber. 98, 3565 (1965).

62) J.F.Freimanis, V.A.Nakele und G.I.Vanags, Izv.Akad. Nauk Latv.SSR, Ser.Khim.1965, 561, [Chem.Abstr. 64, 15807d (1966)].

63) V.A.Usov, V.A.Nakele und J.F.Freimanis, Z.Org.Khim. 6, 384 (1970), [Chem.Abstr. 72, 111132a (1970)].

64) V.N.Karpov, V.E.Platonov und G.G.Yakobson, Tetrahedron 34, 3215 (1978).

65) V.N.Karpov, V.E.Platonov und G.G.Yakobson, Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim., 1978, 2655. [Chem.Abstr. 90, 86461u (1979)].

66) L.G.S.Brooker, G.H.Keyes und W.W.Williams, J.Am.Chem. Soc. 64, 199 (1942).

67a) A.J.Kiprianov, J.K.Ushenko und E.D.Sych, J.Gen.Chem. U.S.S.R. 15, 200 (1945),[Chem.Abstr. 40, 2307 (5) (1946)].

67b) A.J.Kiprianov, J.K.Ushenko und E.D.Sych, ibid 207, [Chem.Abstr. 40,2309 (1) (1946)].

67c) A.J.Kiprianov, J.K.Ushenko und E.D.Sych, ibid 684, [Chem.Abstr. 40, 5922 (7) (1946)].

68) A.J.Tolmachev, E.F.Karaban und V.J.Chudakov, Ukr.khim. Zh. 46, 965 (1980).

69) W.Ziegler, Dissertation, Universität München 1974.

70a) S.Ruhemann, J.Chem.Soc. 95, 984 (1909).

70b) S.Ruhemann, J.Chem.Soc. 97, 462 (1910).

71) W.Krabbe, A.Scher und E.Polizin, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 74, 1903 (1941).

72) E.Ziegler, F.Hradetzky und M.Eder, Monatsh.Chem. 97 1391 (1966)

73) O.Mumm und G.Münchmeyer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 43, 3345 (1910).

74) O.Mumm und H.Hornhardt, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 70, 1930 (1937).

75) W.Ott, G.Kollenz und Z.Ziegler, Synthesis 1976, 546.

76) G.Franke, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1976.

77) H.Bauer, Chem.Ber. 104, 259 (1971).

78a) R.Pummerer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 44, 338 (1911).

78b) E.P.Kohler und C.R.Addinall, J.Am.Chem.Soc. 52, 1590 (1931).

78c) E.J.Moriconi und J.J.Murray, J.Org.Chem. 29, 3577 (1964).

78d) O.Bayer und W.Eckert in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl.,Bd.VII/4, S. 1, Thieme, Stuttgart 1968.

78e) R.J.Richman und A.Hassner, J.Org.Chem. 33, 2548 (1968).

78f) J.T.Baker und C.C.Duke, Aust.J.Chem. 25, 2467 (1972).

79) Th.Eicher, F.Abdesaken, G.Franke und J.L.Weber, Tetrahedron Lett. 1975, 3915.

80) R.A.Jones und N.Sadighi, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 2259.

81) F.Abdesaken, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1976.

82) M.A.Ogliaruso, M.G.Romanelli und E.J.Becker, Chem.Rev. 1965, 261.

83a) Th.Eicher und M.Urban, Chem.Ber. 113, 408 (1980).

83b) Th.Eicher, Th.Pfister und M.Urban, Chem.Ber. 113, 424 (1980).

84) G.Briegleb in "Optische Anregung organischer Systeme" S. 451, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

85) Ya.S.Tsethin, V.A.Usov und M.G.Voronkov, Zh.Org.Khim. 11, 1945 (1975).

86) E.Koerner v.Gustorf, D.V.White, B.Kim, D.Hess und J.Leitich, J.Org.Chem. 35, 1155, (dort weitere Literaturangaben).

87) G.F.Bettinetti und L.Capretti, Gazz.Chim.Ital. 95, 33 (1965).

88) T.Machiguchi, K.Okuma, M.Hoshino und Y.Kitahara, Tetrahedron Lett. 1973, 2011.

89) H.Gotthardt, S.Nieberl und J.Dönecke, Liebigs Ann. Chem. 1980, 873.

90) M.K.Islyaikin, V.F.Borodkin und T.A.Makarova, Izv.Vyssh. Uchebn.Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 23, 788 (1980)

91) G.I.Dimitrienko, E.A.Gross und S.F.Vice, Can.J.Chem. 58, 808 (1980).

92) B.Kokel und H.G.Viehe, Tetrahedron Lett. 1980, 3799.

93) G.Kresze und H.Goetz, Chem.Ber. 90, 2161 (1957).

94) K.Hafner, Angew.Chem. 74, 499 (1962).

95) K.Hafner, K.H.Häfner, C.König, M.Kreuder, G.Ploß, G.Schulz, E.Sturm und K.H.Vöpel, Angew.Chem 75, 35 (1963); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 2, 123 (1963).

96) Th.Eicher, Th.Pfister und M.Urban, Chem.Ber. 113, 424 (1980).

97) Th.Eicher und Th. Pfister, Tetrahedron Lett. 1972, 3969.

98) Th.Eicher und Th.Born, Liebigs Ann.Chem. 762, 127 (1972).

99) Th.Eicher und Th.Born, Tetrahedron Lett. 1970, 985.

100) M.A.Battiste und C.A.Sprouse, Chem.Eng.News 22, 52 (1969).

101) E.D.Bergmann, Chem.Rev. 68, 41 (1968) (dort weitere Literaturangaben).

102) H.Plieninger, H.Bauer, A.R.Katritzky und U.Lerch, Liebigs Ann.Chem 654, 165 (1962)

103) K.Hafner und K.Pfeiffer, Tetrahedron Lett. 1968, 4311.

104) C.F.Candy und R.A.Jones, J.Chem.Soc. (B) 1971, 1405.

105) R.Weiß, Dissertation, Universität München 1968.

106) R.A.Jones und G.P.Bean,"The Chemistry of Pyrroles" in "Organic Chemistry" Vol. 34, S. 425.

107) E.Bullock und R.J.Abraham, Can.J.Chem. 37, 1391 (1959).

108) H.v.Dobeneck und T.Messerschmitt, Liebigs Ann.Chem. 751, 32 (1971)

109) J.E.Banfield, J.Chem.Soc. 1960, 2108.

110) J.E.Banfield, J.Chem.Soc. 1961, 2098.

111) J.A.Elvidge, J.S.Fitt und R.P.Linstead, J.Chem.Soc. 1956, 235.

112) H.Bauer, Angew.Chem. 80, 758 (1968); Angew.Chem., Int. Ed.Engl. 7, 734 (1968).

113) H.Bauer, Liebigs Ann.Chem. 736, 1 (1970).

114) M.A.Mostoslavkii und J.N.Shevchuk, Khim.Geterotsikl. Soedin 1970, 21; [Chem.Abstr. 72, 100398r (1970)].

115) F.Aisinger, W.Schäfer und F.Haaf, Liebigs Ann.Chem. 672, 134 (1964).

116) R.Oda und R.Baba, Kogyo Kagaku Zasshi 65, 294 (1962); [Chem.Abstr. 58, 1450c (1963)].

117) G.Tuchtenhagen und K.Ruehlmann, Liebigs Ann.Chem. 711, 174 (1968).

118) P.Roth, Swiss 602,543, 31. Juli 1978; [Chem.Abstr. 89, P 197175c (1978)].

119) H.Buchwald und K.Ruehlmann, J.Organomet.Chem. 166, 25 (1979).

120) L.A.Lazukina und V.P.Kukhar, Synthesis 1979, 747.

121) H.D.Bartfeld und W.Flitsch, Chem.Ber. 106, 1423 (1973).

122) B.J.Hathaway und A.E.Underhill, J.Chem.Soc. 1961, 3091.

123) Handbook of Chemistry and Physics 60th, S.F216, CRC Press, Florida 1980.

124) W.Walter und J.Voß, in J.Zabicki: "The Chemistry of Amides", S. 383, Interscience, London 1970.

125) S.C.Abrahams, Quart.Rev. 10, 407 (1956).

126) M.B.Robin, F.A.Bovey und H.Basch, J.Zabicki: "The Chemistry of Amides", S.1, Interscience, London 1970.

127) B.Scholl, J.H.Bieri und H.Heimgartner, Helv.Chim. Acta 61, 3050 (1978).

128) MNDO: M.J.S.Dewar und W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. 99, 4899 (1977).

129) R.G.Pearson und J.Songstad, J.Am.Chem.Soc. 89, 1827 (1967).

130) M.E.Jung und M.A.Lyster, J.Org.Chem. 42, 3761 (1977).

131) H.Böhme und K.Hartke, Chem.Ber. 93, 1305 (1960).

132) D.H.Clemens, E.Y.Shropshire und W.D.Emmons, J.Org. Chem. 27, 3664 (1962).

133) T.A.Bryson, G.H.Bonitz, C.J.Reichel und R.E.Dardis, J.Org.Chem. 45, 524 (1980).

134) H.G.Viehe, Chem. Ind. (London) 21, 386 (1977).

135) W.Rohr und H.A.Staab, Angew.Chem. 77, 1077 (1965); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 4, 1073 (1965).

136) H.Behringer und U.Türk, Chem.Ber. 99, 1815 (1966).

137) J.H.M.Hill, J.Org.Chem. 32, 3214 (1967).

138) W.Rohr, R.Swoboda und H.A.Staab, Chem.Ber. 101, 3491 (1968).

139) R.Gompper und E.Kutter, Chem.Ber. 98, 1365 (1965).

140) R.Gompper, R.R.Schmidt und E.Kutter, Liebigs Ann.Chem. 684, 37 (1965).

141) E.F.Silversmith, Franz.Pat. 1,395,112 (1965); [Chem. Abstr. 63, P 1793d (1965)].

142) U.Mayer, H.Baumgärtel und H.Zimmermann, Tetrahedron Lett. 1966, 5221.

143) U.Mayer, H.Baumgärtel und H.Zimmermann, Angew.Chem. 78, 303 (1966); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 5, 311,(1966).

144) H.Bauer, Chem.Ber. 100, 1701 (1967).

145) J.H.M.Hill, J.Org.Chem. 28, 1931 (1963).

146a) R.Gompper und R.Weiß, Angew.Chem. 80, 277 (1968); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 7, 296 (1968).

146b) R.Weiß und R.Gompper, Tetrahedron Lett. 1970, 481.

147) A.Lüttringhaus, H.Berger und H.Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1965, 2121.

148) H.Prinzbach, D.Seip, L.Knothe und W.Faisst, Liebigs Ann.Chem. 698, 34 (1966).

149) H.L.Ammon und G.L.Wheeler, J.Am.Chem.Soc. 97, 2326 (1975) (dort weitere Literaturangaben).

150) Y.Nishi, Y.Sasada, T.Ashida und M.Kakudo, Bull.Chem. Soc.Jpn. 39,818 (1966).

151) M.Ballester, J.Castaner, J.Rieva und M.Camps, Tetrahedron Lett. 1980, 193.

152) N.A.Bailey und S.E.Hull, Acta Cryst., B 34, 3289 (1978).

153) A.Y.Meyer und H.Yinnon, Tetrahedron 28, 3915 (1972).

154) M.Ueno, J.Murata und Y.Kitahara, Tetrahedron Lett. 1965, 2967.

155) E.D.Bergmann und J.Agranat, Chem.Commun. 1965, 512.

156) E.D.Bergmann und J.Agranat, Tetrahedron 22, 1275 (1966).

157) Th.Eicher und J.L.Weber, Fortschr.Chem.Forsch. 57, 1 (1965).

158) G.Kresze und H.Goetz, Chem.Ber. 90, 2161 (1957).

159) G.Kresze, H.-G.Henkel und H.Goetz, Liebigs Ann. Chem. 674, 18 (1964).

160) R.Gompper, G.Seybold, J.Kroner und H.-U.Wagner, Tetrahedron 32, 629 (1975).

161) S.Liljefors und A.Hallberg, Tetrahedron Lett. 1978, 4573.

162) L.Claisen, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 40, 3908 (1907).

163a) H.-D.Stachel, Chem.Ber. 93, 756 (1960).

163b) H.-D.Stachel, ibid 93, 1059 (1960).

164) C.S.Schneider, Dissertation, Universität München 1977.

165) Z.Janousek und H.G.Viehe, Angew.Chem. 85, 90 (1973); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 12, 74 (1973).

166) F.Towae, Dissertation, Universität München 1975.

167) J.C.Meslin, A.Reliquet, F.Reliquet und Tea-Gokou, C.R.Acad.Sci.,Ser. C 286, 397 (1978).

168) H.Gold, Angew.Chem. 72, 956 (1960).

169) Ch.Jutz, Fortschr.Chem.Forsch. 73, 125 (1978).

170) U.Heinemann, Dissertation, Universität München 1979.

171) J.P.Freeman, E.R.Janiga und J.F.Lorenc, J.Org.Chem. 42, 3721 (1977).

172) J.F.Hansen, Y.J.Kim, L.J.Griswold, G.W.Hoelle, D.L.Taylor und D.E.Vietti, J.Org.Chem. 45, 76 (1980).

173) H.G.Viehe und Z.Janousek, Angew.Chem. 85, 837 (1973); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 12, 806 (1973).

174) H.G.Viehe, T.van Vyve und Z.Janousek, Angew.Chem. 84, 991 (1972).

175) G.J.Voghel, T.L.Eggerichs und H.G.Viehe, J.Org. Chem. 39, 1233 (1974).

176) L.Knorr und P.Duden, Chem.Ber. 26, 111 (1893).

177) J.van Steenis, Recl.Trav.Chim.Pays-Bas 66, 29 (1947).

178) A.Sieglitz und O.Horn, Chem.Ber. 84, 607 (1951).

179) M.Mintz und C.Walling, Org.Synth. V, 184 (1973).

180) W.Bunge, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S.765, Thieme, Stuttgart 1959.

181) A.Weissberger und E.S.Proskauer, Organic Solvents, Technique of Organic Chemistry, Vol. 7, Interscience Publishers, New York 1955.

182) Organikum, 10. Aufl., S. 699, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

L E B E N S L A U F

Persönliche Daten: Martina Junius
Geboren am 5. Juli 1950 in Hagen/Westfalen als älteste Tochter des Fabrikanten Hans-Martin Junius und seiner Frau Rita, geb. Wimmer
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung, beruflicher Werdegang:

1957 - 1961	Besuch der Volksschule in Hohenlimburg und in Garmisch-Partenkirchen
1961	Eintritt in das Gymnasium der A. Schulschwestern in Garmisch-Partenkirchen
1966	Übertritt in das math.-nat. Gymnasium in Schongau
Juni 1971	Reifeprüfung
Nov. 1971	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
Juli 1974	Diplomchemiker-Vorprüfung
Okt. 1976	Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
Nov. 1976 - Juli 1977	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
Aug. 1977 - Okt. 1981	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
1.8.1977 - 30.9.1977	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität München
1.10.1977 - 31.3.1979	Verwalterin der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
seit 1.4.1979	Wissenschaftliche Angestellte
9.10.1981	Promotion